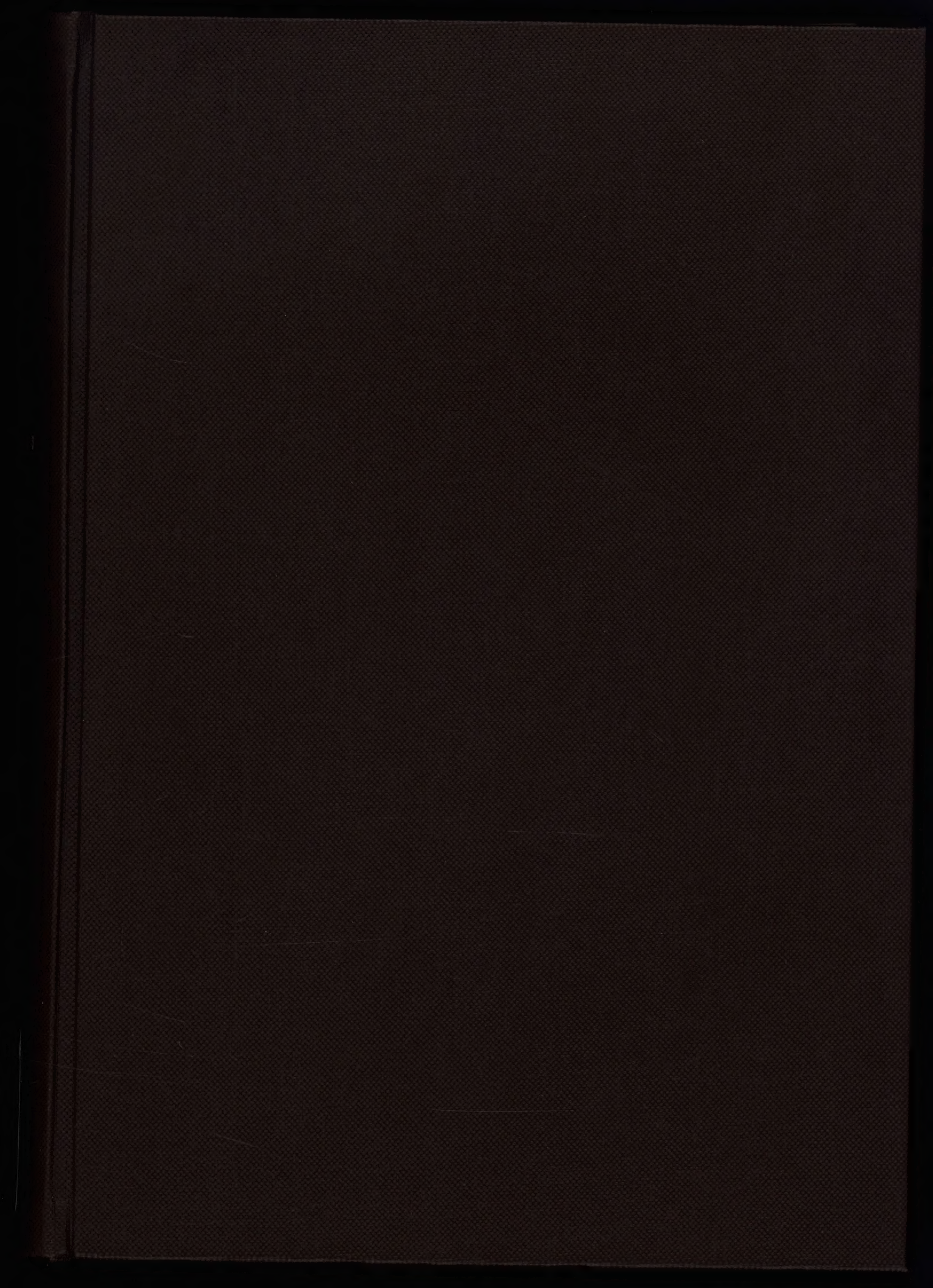


LE

MONITEUR SCIENTIFIQUE

QUATRIÈME SÉRIE. — TOME XVI[e]. — II[e] PARTIE

CINQUANTE-HUITIÈME VOLUME DE LA COLLECTION

QUARANTE-SIXIÈME ANNÉE

Saint-Amand (Cher). — Imprimerie Scientifique et Littéraire, BUSSIÈRE

LE

MONITEUR SCIENTIFIQUE

DU DOCTEUR QUESNEVILLE

JOURNAL

DES SCIENCES PURES ET APPLIQUÉES

Comptes rendus des Académies et Sociétés savantes et Revues des progrès accomplis dans les Sciences physiques, chimiques et naturelles.

DIRECTEUR

G. QUESNEVILLE

DOCTEUR ÈS SCIENCES, DOCTEUR EN MÉDECINE

Professeur agrégé à l'École de Pharmacie

TOME CINQUANTE-HUITIÈME DE LA COLLECTION

FORMANT

L'ANNÉE 1902

QUATRIÈME SÉRIE. — TOME XVIe. — IIe PARTIE

PARIS

CHEZ M. LE DR G. QUESNEVILLE

12, RUE DE BUCI, 12

LE MONITEUR SCIENTIFIQUE-QUESNEVILLE

JOURNAL DES SCIENCES PURES ET APPLIQUÉES

TRAVAUX PUBLIÉS A L'ÉTRANGER

COMPTES RENDUS DES ACADÉMIES ET SOCIÉTÉS SAVANTES

QUARANTE-SIXIÈME ANNÉE

QUATRIÈME SÉRIE. — TOME XVIe — IIe PARTIE

Livraison 727 | **JUILLET** | **Année 1902**

PROGRÈS RÉALISÉS DANS LE DOMAINE DES MATIÈRES COLORANTES ARTIFICIELLES EN 1900 ET 1901

Première partie. — Matières premières.

Par M. **Wahl**.

Le nombre et la diversité des brevets relatifs aux matières colorantes pris pendant les années 1900-1901 montrent que cette industrie n'a rien perdu de sa vitalité. C'est que le but vers lequel on tend n'est pas encore atteint; cependant l'on s'en rapproche.

Ainsi, jusque dans ces dernières années, quand on désirait produire des nuances vertes, bleues, violettes d'une grande vivacité, on employait les couleurs du triphénylméthane, malheureusement peu solides à la lumière et au savon. L'apparition des colorants solides aux alcalis du type de l'érioglaucine a été un réel progrès; mais l'on a trouvé depuis, dans la série de l'anthracène, des produits de nuances également très pures et possédant de plus une remarquable solidité à la lumière et au lavage et douées d'un bon pouvoir égalisant. Dans les colorants directs aussi, une révolution est en train de se produire depuis l'apparition des colorants sulfurés. Le nombre colossal des brevets relatifs à ce genre de produits démontre suffisamment l'intérêt qu'ils présentent. On a découvert, en effet, parmi ces composés, des matières colorantes aux nuances les plus diverses; des verts, des bleus, des violets, des bruns, des noirs, offrant tous, comme propriété caractéristique et très précieuse, une résistance remarquable vis-à-vis de presque tous les agents. La solidité au lavage est rendue complète par un passage en sel de cuivre ou de chrome, et certains noirs ainsi obtenus sont absolument comparables au meilleur noir d'aniline auquel ils commencent à faire une sérieuse concurrence, surtout depuis qu'on sait les employer avec succès dans l'impression du calicot. Nons n'insisterons pas sur l'importance de l'indigo synthétique sur lequel on a déjà dit beaucoup. Il semble que ce produit ne soit fabriqué qu'en Allemagne et principalement par la Badische Anilin et Sodafabrik. C'est d'ailleurs dans ce pays que l'industrie des matières colorantes se localise de plus en plus, tandis qu'en France elle se traîne péniblement malgré tous les tarifs protecteurs. En Angleterre, la situation n'est pas meilleure que chez nous et il semble que des deux côtés de la Manche les causes qui ont entravé le développement de cette industrie aient été les mêmes. Quelques-unes de ces causes ont été signalées d'une façon si hardie et si remarquable par M. Green (1), auquel on doit de nombreuses découvertes dans cette branche, que nous ne pouvons pas manquer d'en citer certains passages, dont quelques-uns peuvent aussi s'appliquer à l'état des choses en France.

« Si, dit-il, vers les années 1880, l'Angleterre pouvait encore avoir l'espoir de se ressaisir et de garder chez elle l'industrie des dérivés du goudron de houille (dont elle était alors seule productrice), il n'en est plus de même aujourd'hui. Par suite de l'adaptation d'appareils de condensation aux fours à coke en Westphalie, par exemple, l'Allemagne n'est plus entièrement tributaire de l'Angleterre. Les industriels de cette époque, ignorants et sans initiative, ont laissé échapper l'occasion qui s'offrait et aujourd'hui il est trop tard. C'est que l'industriel anglais considérait qu'il était infiniment plus important pour lui de connaître le marché de la benzine

(1) *British association for the advancement of science* 1901.

que de s'occuper de la constitution de cet hydrocarbure. Cependant, à la naissance de cette industrie le progrès commercial et la recherche scientifique marchaient de front, guidés par les génies perspicaces des Hofmann, des Nicholson et des Perkin; mais après ce début aussi brillant qu'éphémère, l'enthousiasme tomba et les hommes de science furent délaissés. Les contrôles de fabrication passèrent bientôt entre les mains d'hommes complètement incapables d'apprécier la science sur laquelle, cependant, leur industrie était basée, et qui ne voyaient plus dans les recherches de laboratoire qu'une perte de temps et d'argent et, par suite, qu'une cause de diminution des dividendes.

« Le chimiste qui, par exemple, poursuivait l'étude de la constitution d'une matière colorante était regardé par eux comme un théoricien sans valeur et s'il lui arrivait parfois de découvrir, dans le cours de ses recherches, un nouveau colorant présentant un intérêt pratique, on se refusait de croire qu'un homme se livrant à des recherches aussi théoriques put réellement inventer quelque chose de bien. »

Certes, on a commencé à réagir, mais ce n'est que très lentement qu'on pourra regagner le terrain perdu, car la suprématie de l'Allemagne est le résultat du labeur de centaines de chimistes accumulé depuis longtemps. Mais pour réagir efficacement, quel est le meilleur moyen de s'y prendre? M. Green n'est pas d'avis d'importer en Angleterre le système de protection appliqué chez nous. Il est partisan d'une réforme intégrale du système d'enseignement des sciences et en particulier de la chimie. Il s'élève vivement contre cette idée « consistant à croire qu'en envoyant pendant un an ou deux un jeune ignorant dans une école technique, où l'on ne fera que lui bourrer le cerveau de connaissances superficielles, on aura ainsi formé un chimiste supérieur, au point de vue pratique, à celui qui aura reçu une instruction scientifique complète reposant sur des fondements solides. Ce qu'il faut pour combattre ces idées, c'est éduquer le public d'abord, afin de lui faire apprécier à leur juste valeur la science et les services qu'elle peut rendre ; ce qu'il faudrait ensuite, c'est que le gouvernement et les hommes qui sont au pouvoir récompensent et encouragent les efforts scientifiques au même titre que les services rendus dans d'autres branches de l'activité humaine. Et lorsque les capitalistes et les hommes d'affaire auront compris qu'il y va de leur intérêt d'appeler à leur service des chimistes expérimentés, quand les universités seront en mesure de leur fournir des sujets de ce genre, pouvant rivaliser avec les élèves des écoles allemandes, et lorsque nos professeurs et nos industriels seront décidés à se donner la main, alors seulement nous pourrons espérer lutter avec quelque chance de succès ».

Nous avons cru devoir citer ces principaux passages pour montrer que le remède préconisé par tous ceux qui s'occupent d'améliorer l'état de l'industrie de leur pays est le même.

En France, on a fait beaucoup d'efforts pour diriger la science vers les applications industrielles, on a fondé des instituts chimiques dans presque toutes les villes universitaires, suivant en cela l'admirable impulsion donnée par M. Haller, le créateur de l'institut chimique de Nancy : premier établissement de ce genre.

Les services que ces établissements ont rendus à l'industrie nationale sont considérables. Si l'industrie des matières colorantes n'en a profité jusqu'ici que très peu, cela tient surtout aux industriels eux-mêmes. Il est incontestable qu'en engageant des chimistes sortant de ces écoles, il faudra un temps plus au moins long pour que ceux-ci s'initient aux méthodes spéciales à cette industrie, et ce n'est quelquefois qu'après plusieurs années qu'ils pourront faire profiter l'industriel de leurs découvertes. Aussi beaucoup d usines de matières colorantes reculent devant les frais qu'occasionnerait l'entretien d'un tel personnel et se contentent de fabriquer les produits tombés dans le domaine public plutôt que d'en chercher de nouveaux.

Et cependant, c'est précisément dans cette branche de l'industrie que le concours de la science est indispensable; la chimie organique ne s'est développée librement que lorsque la théorie atomique est venue pour la guider et l'essor plus spécial de la chimie des colorants n'a pu se faire et ne s'est fait qu'après les travaux de Kekulé sur la constitution de la benzine.

C'est pour cette raison que celui qui s'occupe de matières colorantes est nécessairement force de suivre non seulement les nouvelles découvertes consignées dans les brevets relatifs à ces substances, mais aussi les nouveaux perfectionnements apportés dans la préparation des matières premières ; il est aussi indispensable pour lui d'avoir connaissance des travaux d'un ordre scientifique plus élevé, qui peuvent paraître aujourd'hui purement spéculatifs, mais dont l'industrie s'emparera demain. Aussi avons-nous cru bon d'ajouter à la revue des matières colorantes des années précédentes un chapitre de plus, relatif aux méthodes nouvelles et à la préparation des matières premières.

Réductions et oxydations électrolytiques. — Les procédés électrolytiques commencent à être employés en chimie organique pour servir tantôt comme moyen de réduction, tantôt comme mode d'oxydation. Nous avons à signaler les réductions électrolytiques des dérivés nitrés en dérivés amidés, en azoxy et hydrazoïques, ceux-ci devant servir à la préparation des paradiamines du type de la benzidine.

La réduction de la nitrobenzine en solution alcaline donne de l'hydrobenzène avec d'excellents rendements [1].

Pour éviter l'action nuisible des alcalis libres, on a proposé d'opérer en solution alcoolique en présence de sels organiques neutres. Suivant les conditions de température et de densité du courant, la réduction peut fournir l'azoïque ou l'hydrazoïque.

La réduction de l'o-nitrotoluène en présence d'acétate de sodium donne l'o-hydrazotoluène avec des rendements de 85 °/₀ de la théorie [2]. De même la méta-nitraniline réduite dans les proportions suivantes :

Méta-nitraniline.	1 partie
Acétate de sodium	0,25 »
Alcool à 60°	8 »

avec un courant de densité variant de 10 à 20 ampères, donne le diamidoazobenzène, qui est réduit à son tour par un courant d'intensité plus faible de 1 à 2 ampères en diamidohydrazobenzène.

Ce composé, traité par les acides, subit la transposition moléculaire commune à ces dérivés et donne la diamidobenzidine PF. 166° [3].

Cette série de réactions est représentée par les formules :

AzH^2 — C_6H_4 — AzO^2 → AzH^2 — C_6H_4 — Az = Az — C_6H_4 — AzH^2 → AzH^2 — C_6H_4 — AzH — AzH — C_6H_4 — AzH^2 →

→ $(AzH^2)_2C_6H_3$ — $C_6H_3(AzH^2)_2$

Afin de provoquer la transposition moléculaire du dérivé hydrazoïque en dérivé diphénylique immédiatement, il pourrait sembler plus simple d'opérer la réduction en milieu acide. Mais les produits intermédiaires qui se forment pendant la réaction sont eux-mêmes susceptibles de se transformer en produits plus complexes qui compliquent la réaction. Il se forme notamment de la phénylhydroxylamine et du nitrosobenzène qui réagissent soit l'un sur l'autre ou bien chacun pour son compte en donnant du p-amidophénol, de l'azoxybenzène, et de l'aniline. Il vaut mieux faire la réduction en deux phases, comme le fait M. Lœb [4], c'est-à-dire d'abord réduire le nitré en solution alcoolique en présence d'un acétate à l'état d'azoïque, puis acidifier par l'acide sulfurique et continuer l'électrolyse.

Le sulfate de benzidine se dépose parfaitement pur : le rendement est de 80 °/₀ de la théorie. Si l'on opère sur le nitrobenzène en suspension dans la soude à 2-4 °/₀, il se forme uniquement l'azoxybenzène avec un rendement de 90 °/₀ ; on peut lui-même le réduire comme l'azobenzène.

Afin d'éviter la décomposition ultérieure de la phénylhydroxylamine qui se forme dans l'électrolyse acide, on peut ajouter au liquide de l'aldéhyde formique, on obtient dans ces conditions l'alcool anhydroparahydroxylaminobenzylique [5].

CH^2 — C_6H_4 — Az(OH), CH^2 lié à Az

On a trouvé depuis [6] que les résultats de la réduction des azoxy en benzidine sont beaucoup meilleurs en opérant en solution chlorhydrique en présence d'une cathode en étain ou bien au moyen d'une cathode inattaquable, mais en ajoutant au bain du chlorure d'étain. La préparation des azoxy et des hydrazoïques eux-mêmes est améliorée [7] quand on réduit en solution alcaline en présence d'un métal pouvant donner des sels alcalins (plomb, étain, zinc).

Enfin, on a également cherché à arriver au terme de réduction le plus complet, c'est à dire à l'amine.

On peut, par exemple, réduire l'amidoazobenzène en le soumettant à l'électrolyse en solution acide au moyen d'une cathode en étain. On trouvera les détails de ce procédé dans le brevet correspondant [8].

(1) Elbs. — *Zeitschr. f. Electrochemie*, V, 108.
(2) Anilinœlfabrik Wulfing, DRP. 100234, 4 janvier 1898.
(3) Anilinœlfabrik Wulfing, DRP. 100233, 4 janvier 1898.
(4) *Berichte*, 1900, p 2329.
(5) W. Lœb — DRP. 100610, 17 janvier 1897.
(6) W. Lœb. — DRP. 122046, 16 nov. 1900.
(7) Farbenfabriken Bayer, DRP. 121899, 24 nov. 1899 et 121900, 1er déc. 1899.
(8) Bœhringer et Söhne, Br. anglais 13542. — Bœhringer et Söhne, DRP. 121835, 27 mars 1900.

Les réductions ne sont pas les seules réactions auxquelles le courant électrique peut donner naissance : on s'est servi de lui également pour faire des oxydations, mais les exemples sont moins nombreux. Signalons, cependant, la préparation de la quinone en soumettant une solution sulfurique de benzine à l'électrolyse au moyen d'une anode de plomb ; le bioxyde de plomb naissant oxyde la benzine en donnant la quinone. Il suffit, à un moment donné, de renverser le courant pour transformer la quinone en hydroquinone [1].

Matières premières et nouveaux procédés de préparation. — La chimie s'est aussi enrichie d'un nouvel oxydant qui possède la curieuse propriété d'oxyder l'aniline en nitroso et en nitrobenzène sans donner de produits colorés. Sa constitution a fait l'objet de nombreux mémoires sur lesquels nous ne pouvons nous arrêter ici. Disons seulement qu'il se prépare en mélangeant un persulfate avec de l'acide sulfurique concentré et en laissant au contact jusqu'à ce qu'un échantillon neutralisé ne donne plus de produits colorés avec l'aniline [2].

La préparation des dérivés alkylés des amines et des phénols est rendue commode grâce à l'emploi de plus en plus fréquent du sulfate neutre de méthyle :

$$SO^2 \langle {OCH^3 \atop OCH^3}$$

On évite ainsi d'opérer en tube scellé avec les alkylhalogènes, c'est un progrès appréciable. Le sulfate neutre de méthyle est un liquide bouillant à 188°, qui n'a qu'un défaut, paraît-il, c'est d'être toxique quand on le manie sans précautions ; il faut éviter d'en respirer trop. On le prépare en faisant tomber lentement de l'alcool méthylique dans de l'acide sulfurique fumant et distillant dans le vide [3]. On a aussi employé souvent comme agent d'alkylation les éthers de l'acide paratoluènesulfonique [4] :

$$CH^3 - C^6H^4 - SO^3R$$ (noyau benzénique : CH^3 en haut, SO^3R en bas)

Ces éthers dérivent du sulfochloroparatoluène $CH^3C^6H^4SO^2Cl$, qui est un produit secondaire de la fabrication de la saccharine.

L'éther éthylique réagit sur l'aniline en donnant l'éthylaniline, ce résultat est assez inattendu puisque les éthers carboxyliques réagissent dans un sens tout différent.

$$CH^3 - C^6H^4 - SO^2C^2H^5 + C^6H^5 - AzH^2 = CH^3 - C^6H^4 - SO^3H + C^6H^5 - AzH.\ C^2H^5$$
$$CH^3 - C^6H^4 - CO^2C^2H^5 + C^6H^5 - AzH^2 = CH^3 - C^6H^4 - CO - AzH.\ C^6H^5 + C^2H^5OH.$$

Parmi les réactions nouvelles ou susceptibles de généralisation et les additions à des brevets déjà anciens nous devons citer un certificat d'addition au brevet Sachs [5] consistant à condenser les nitrosobases tertiaires avec des composés renfermant un groupe CH^2 voisin de groupements négatifs tels que $COAzH^2$. $CHO - C \equiv C -$. Le brevet principal fait spécialement mention des groupements négatifs CAz. AzO^2. CO. $CO^2C^2H^5$.

Cette méthode revient à transformer un CH^2 en CO ; on commence par effectuer la condensation du composé méthylénique avec une base tertiaire nitrosée en présence d'alcali :

$$R - CH^2 - R' + C^6H^4 \langle {AzO \atop Az(CH^3)^2} = H^2O + {R \atop R'} \rangle C = Az - C^6H^4Az(CH^3)^2$$

Les dérivés azométhiniques formés s'hydrolysent sous l'influence des acides minéraux en

$${R \atop R'} \rangle C = AzC^6H^4 - Az(CH^3)^2 + H^2O = {R \atop R'} \rangle CO + AzH^2 - C^6H^5 - Az(CH^3)^2.$$

Une autre méthode susceptible d'être généralisée est celle qui consiste à remplacer dans les composés naphtaléniques, un groupe OH par AzH^2 ou inversement suivant les conditions. Quand on traite les dérivés de l'α-naphtylamine par les bisulfites alcalins ou l'acide sulfureux en solution, il se forme l'éther sulfureux du naphtol correspondant qui, par un traitement aux alcalis est saponifié [6].

D'autre part, lorsqu'on fait réagir le sulfite d'ammoniaque sur les oxynaphtalines en présence d'un excès d'ammoniaque on opère la substitution de AzH^2 à OH. La réaction se fait en deux phases : dans la première il y a formation d'éther sulfureux du naphtol :

$$R.\ OH + (AzH^4)^2SO^3 = ROSO^2(AzH^4) + H^2O + AzH^3$$

(1) Kempf. — DRP. 117251, 10 nov. 1899. *Mon. scientifiq.*, 1901, brevet p. 227.
(2) Badische Anilin et Sodafabrik, DRP. 105857, 2 juin 1898. — Badische Anilin et Sodafabrik, DRP. 110575, 2 juin 1898.
(3) Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation, DRP. 113239, 8 mars 1889.
(4) Farbwerke Hœchst, DRP. 112117, 1er août 1899.
(5) Addition à 109486. DRP. 116089. 13 avril 1899. *Mon. scientif.* 1901. Brevet p. 177.
(6) Bayer et Cº. DRP. 109102 — 3 février 1899.

dans la seconde phase, sous l'influence d'un excès d'ammoniaque l'éther phénolique est décomposé :

$$RO.\ SO^2(AzH^4) + 2\,AzH^3 = R - AzH^2 + (AzH^4)^2SO^3$$ (1).

Mais si l'on fait agir sur ces éthers phénoliques au lieu d'ammoniaque des bases primaires ou secondaires on transformera le groupe hydroxyle en groupe alkylamidé et ces naphtylamines substituées sont elles-mêmes susceptibles de subir la transformation inverse en éthers phénoliques qui, par les alcalis, régénèrent les naphtols dont on était parti (2). On peut donc schématiser cet ensemble de transformations réversibles par la suite des réactions :

Naphtol XOH — + Sulfite → Éther sulfureux ← Sulfite + — Naphtylamine $X - Az\langle^{R'}_{R}$

Naphtol XOH ← Alcali — Éther sulfureux → $+ Az\langle^{R_1}_{R_2}$ → Naphtylamine

Avec les dérivés de la β-naphtylamine la réaction semble s'arrêter à un produit intermédiaire différent, il se forme des dinaphtylamines. Ainsi : en chauffant 400 parties du sel de sodium de l'acide β_1-naphtylamine β_4-monosulfonique avec 1000 parties d'eau et 1000 p. de bisulfite de soude à 40°Bé tout se dissout et au bout d'un certain temps il se dépose un produit cristallisé possédant la constitution :

$SO^3H - C_{10}H_6 - AzH - C_{10}H_6 - SO^3H$

Il sert à préparer des colorants azoïques (3).

La réaction de Sandmeyer a été reprise et soumise à une étude approfondie par Hantzsh, qui a montré que lors de la formation de chlorobenzine en partant du chlorure de diazonium et de chlorure cuivreux la réaction n'est pas simplement une réaction catalytique.

$$R - Az^2.\ Cl\ (+ CuCl) \longrightarrow R - Cl + Az^2.$$

Ce n'est pas l'atome d'halogène du sel de diazonium qui se fixe sur le noyau, c'est celui qui est combiné au cuivre. On doit écrire la réaction ainsi

$$R - Az^2X + CuY = RY + Az^2 + CuX,$$

mais il est impossible pratiquement d'obtenir des résultats conformes à cette équation, on obtient un mélange RY et RX dans lequel le composé RY domine. Cette étude a conduit Hantzsh à rendre la réaction de Sandmeyer applicable pour le remplacement de AzH^2 par AzO^2. Le nitrate de diazonium (nitrate de diazobenzène) forme avec le nitrite de potassium et de mercure, une combinaison cristallisée $2\,C^6H^5Az^2\,AzO^3$, $Hg\,(AzO^2)^2$ celle-ci se décompose au contact du cuivre réduit (cuivre de Gattermann) en donnant du nitrobenzène avec un rendement quantitatif. On peut aussi préparer la β-nitronaphtaline au moyen de la β-naphtylamine avec un rendement de 25 % de la théorie ce qui est relativement bon, attendu que la β-nitronaphtaline est un corps difficile à se procurer (4).

Les dérivés du diphényle ont été préparés par deux nouveaux procédés relativement simples dus tous deux à F. Ullmann.

Le premier (5) permet d'obtenir un grand nombre de dérivés de substitution du diphényle en partant de benzènes halogénés que l'on traite par le cuivre à chaud. La réaction est la suivante :

$$2.\ C_6H_4\langle^{Br}_{AzO^2} + 2\,Cu = 2\,CuBr + AzO^2 - C_6H_4 - C_6H_4 - AzO^2$$

et peut se faire même lorsque le groupe négatif se trouve dans une position différente, mais il faut alors employer les iodures.

La seconde méthode également assez générale a été indiquée à peu de temps d'intervalle par Ullmann (6) et par von Niementowski.

Ces auteurs ont trouvé que dans la préparation de l'orthochloronitrobenzène au moyen d'or-

(1) Badische Anilin et Sodafabrik. DRP. 117471. 14 novembre 1899.
(2) Badische Anilin et Sodafabrik DRP. 121683 add. au précédent.
(3) Farbenfabriken Bayer E. P. 22804 — 15 nov. 1899.
(4) Hantzsh et Blagden. — *Berichte*, 1900, p. 2544.
(5) Ullmann et Bielecki. — *Berichte*, 1901, p. 2174.
(6) Ullmann et Russell Forgan. — *Berichte*, 1901, p. 3802.

thonitraniline et de chlorure de cuivre, il se forme toujours un produit secondaire qui peut, dans certaines conditions, devenir un produit principal et qui n'est autre chose que du dinitrodiphényle. Sa formation est expliquée par l'équation :

$$2. \; C_6H_4 \begin{matrix} — AzO^2 \\ — Az = Az — Cl \end{matrix} + 2\,CuCl = \begin{matrix} C_6H_4 — AzO^2 \quad AzO^2 — C_6H_4 \\ \text{————————} \end{matrix} + 2\,CuCl^2 + 2\,Az^2.$$

Les rendements varient de 60 à 70 % de la théorie, c'est-à-dire que le procédé peut avoir un intérêt pratique. Ces dérivés dinitrés du diphényle fournissent à la réduction les amines correspondantes ; celles-ci tétrazotées peuvent subir sous l'influence du cuivre précipité une condensation analogue et donnent alors des carbazols (1).

$$\begin{matrix} C_6H_4 — Az^2 — Cl \\ | \\ C_6H_4 — Az^2 — Cl \end{matrix} + 2\,Cu = 2\,CuCl + 2\,Az^2 + \begin{matrix} C_6H_4 — C_6H_4 \\ \text{(cycle)} \end{matrix}$$

Aldéhydes. — Parmi les produits intermédiaires ou plutôt parmi les matières premières, les aldéhydes occupent une place importante ; et cela est assez compréhensible puisqu'elles sont employées à la fois dans l'industrie des matières colorantes et dans l'industrie des parfums artificiels. Les aldéhydes orthonitrées ont été spécialement l'objet de nombreuses recherches en vue de leur emploi dans la préparation de l'indigo synthétique.

L'ancien procédé de préparation de l'aldéhyde orthonitrobenzoïque a été étudié d'une façon plus complète par la maison Kalle. Ce procédé consiste à partir de l'orthonitrotoluène que l'on soumet à l'action d'un courant de chlore dans des conditions bien déterminées soit en présence d'un véhicule tel que le soufre soit sans addition.

Il est important de ne pas pousser la chloruration à fond. mais de s'arrêter quand environ 40 % de l'orthonitrotoluène est transformé en chlorure, il se forme dans ces conditions un mélange de chlorure d'orthonitrobenzyle et de chlorure d'orthochlorobenzyle et il reste du nitrotoluène inaltéré. Le mélange des chlorures est transformé en des alcools benzyliques correspondants qui peuvent être séparés par un courant de vapeur, ou bien on les transforme en aldéhydes qu'on sépare ensuite facilement grâce encore à leur différence de volatilité (2). La partie la plus délicate dans cette opération est la chloruration de l'o-nitrotoluène, on ne trouve que bien peu d'indications sur ce sujet. Les conditions dans lesquelles on opère jouent un rôle capital ; si l'on opère à froid, on obtient de l'orthochloroorthonitrotoluène, la chloruration se porte uniquement sur le noyau (3). Ce composé traité par le brome fournit le dérivé bromé dans la chaîne latérale, qui sert ensuite à préparer l'aldéhyde correspondante (4) destinée à la synthèse de l'indigo chloré (5).

$$Cl — C_6H_3 \begin{matrix} CH^2Br \\ — AzO^2 \end{matrix}$$

C'est pour éviter ce procédé compliqué qu'on a essayé d'oxyder directement le groupe méthyle en groupe aldéhydique. La Société chimique des Usines du Rhône reconnut en effet que le bioxyde de manganèse et l'acide sulfurique d'une concentration et à une température déterminées pour chaque cas étaient susceptibles d'oxyder le toluène, le xylène, et les dérivés de substitution respectivement en benzaldéhyde, toluylaldéhyde nitrobenzaldéhydes, etc. (6). La manière d'opérer fut pertectionnée par la Badische Anilin et Soda Fabrik qui prit des brevets spéciaux à l'oxydation du nitrotoluène, au moyen de l'acide sulfurique et du bioxyde de manganèse à température élevée en autoclave et même par la pyrolusite seule (7). Cette méthode d'oxydation

(1) Niementowski. — *Berichte*, 1901, p. 3324.
(2)
(3) Kalle, DRP. 110010. 26 février 1898.
» DRP. 115516. 26 » 1898.
» DRP. 106712. 17 » 1898.
(4) A von Janson. DRP. 107505 — 10 sept. 1898.
(5) » » DRP. 107501 23 janvier 1898.
(6) DRP. 101221. 23 sept. 1897 et addition 107722, 8 nov. 1898.
(7) B. Français 294257. 13 nov. 1899.

appliquée au p.-chloro orthonitrotoluène fournit la para chloroorthonitrobenzaldéhyde (1). Cette même aldéhyde avait du reste déjà été obtenue par nitration du chlorure de benzyle p. chloré et oxydation de l'alcool benzylique correspondant (2).

Ce procédé de préparation de l'aldéhyde orthonitrobenzoïque par oxydation du nitrotoluène ne semble pas avoir donné ce qu'on attendait de lui, et le moyen pratique et économique de préparation de cette aldéhyde reste encore à trouver. On a également breveté certains homologues supérieurs ; les aldéhydes nitrotoluiques. L'oxydation du métaxyléne fournit avec d'assez bons rendements l'aldéhyde métatoluique qui par nitration donne deux isomères possédant tous deux leur groupe nitré en ortho (3).

CHO — C6H3(AzO2)(CH3) ; CHO — C6H3(AzO2)(CH3)

Une autre série d'aldéhydes qui a acquis une grande importance au point de vue des colorants du triphénylméthane ce sont les aldéhydes orthosulfonées. Indépendamment des procédés connus, elles peuvent se préparer par oxydation des dérivés o-disulfonés du stilbène.

L'acide dinitrostilbène disulfonique se prépare par oxydation alcaline de l'acide paranitrotoluène sulfonique et celui-ci soumis à une oxydation par le permanganate se transforme quantitativement en aldéhyde paranitro-orthosulfo-benzoïque (4).

$$CH = CH \text{ (bis-}C_6H_3(SO^3H)(AzO^2)\text{)} + O^2 = 2\ CHO - C_6H_3(SO^3H)(AzO^2)$$

Cette réaction a été découverte simultanément par Friedländer, Green et Wahl, et Levinstein (5). Au point de vue historique il est intéressant de signaler que dans la demande de brevet allemand F. 9906, Friedländer (6) revendiquait la préparation d'aldéhyde benzoïque para nitrée ortho sulfonée par l'oxydation manganique des colorants stilbéniques, (jaune soleil, jaune direct). Or, les produits ainsi obtenus sont différents de l'aldéhyde préparée au moyen de l'acide *dinitrostilbène disulfo, ce sont des azoxy ou des azoaldéhydes sulfonées* (7). *Cette réaction a été* généralisée et s'applique à tous les dérivés de la forme

$$X - C^6H^3 - CH = CH - C^6H^3 \begin{cases} X \\ SO^3H \end{cases} \quad (SO^3H \text{ sur le premier } C^6H^3)$$

que l'on obtient en partant de l'acide diamidostilbène disulfo dans lequel on remplace AzH^2 par Cl,Br, SO^3H, etc. (Green et Lévy).

L'acide diamidé lui-même oxydé donne la p-amidobenzaldéhyde orthosulfonée (8).

Les amido et les oxy benzaldéhydes ont aussi été préparées par une méthode assez originale due à la maison Bœhringer Söhne. L'alloxane forme avec les amines des combinaisons étudiées par Pellizari (9) qui lorsqu'on les chauffe avec H^2SO^4 subissent le dédoublement en aldéhyde, ammoniaque, acide carbonique et oxyde de carbone. Par exemple, la diméthylaniline alloxane donne (10).

$$C^{12}H^{13}Az^3O^4 + 2\,H^2O = C^6H^4 \begin{cases} CHO \\ Az(CH^3)^2 \end{cases} + 2\,AzH^3 + 2\,CO^2 + CO,$$

(1) Badische Anilin et Sodafabrik. Br. anglais 21556. 28 oct. 1899.
(2) » » » Br. français 295815. 2 janvier 1900.
(3) Société chimique des usines du Rhône. DRP. 113604. 6 décembre 1898.
(4) Green et Wahl. — *Berichte*, 30 p. 3101. Brevet anglais 21825, 23 sept. 1897.
(5) Levinstein DRP. 115410 — 19 nov. 1897.
(6) Cette demande a été annulée.
(7) Green et Meyenberg. Br. anglais 1431. 18 janvier 1898.
(8) Levinstein DRP. 119878. 9 février 1899.
(9) Pellizari. — *Gaz chem. Ital.* 17, p. 412.
(10) Bœhringer DRP. 108026. 8 juillet 1898.

Les amines aromatiques peuvent être remplacées par les phénols qui forment également des combinaisons avec l'alloxane (1), et celles-ci soumises à l'action des alcalis perdent de l'ammoniaque (2) :

$$OH-C_6H_4-C\begin{cases}CO-AzH\\ OH \quad \quad CO\\ CO-AzH\end{cases} + 3H^2O = OH-C_6H_4-\underset{COOH}{\overset{COOH}{C}}-OH + 2AzH^3 + CO^2.$$

De la même manière, et sous l'influence des mêmes agents, les anilido alloxanes donnent les acides para amidophényltartroniques (3).

Nous verrons dans la suite que ces acides ont été employés à la synthèse de matières colorantes du triphénylméthane, à la place des aldéhydes correspondantes. Ils donnent en effet par oxydation au moyen d'oxydants peu énergiques, les acides p. amido-phénylglyoxyliques (4).

$$AzH^2-C^6H^4-C\begin{cases}COOH\\ OH\\ COOH\end{cases} + O = AzH^2-C^6H^4-CO-COOH + H^2O + CO^2,$$

qui perdent facilement CO^2 pour donner les aldéhydes p.-amidées.

Pour terminer ce qui a trait aux aldéhydes, signalons encore la préparation de formaldéhyde et d'acétaldéhyde par oxydation directe respectivement du méthane et de l'éthane (5).

Nous devrions également étudier parmi les matières premières, les dérivés de la diphénylamine qui ont acquis une grande importance comme point de départ pour les colorants soufrés, mais ils seront examinés dans un chapitre spécial.

Pour terminer cet aperçu nous nous bornerons simplement à indiquer certains brevets les plus importants se rapportant à des faits isolés, non généralisables.

AzONa

— C = O

— CH

CH

⟶

— CAz

— CH = CH — COONa

L'acide orthocyanocinnamique s'obtient très facilement par une transposition des plus remarquables au moyen de dinitro β-naphtol (6).

L'acide anthranilique qui peut être considéré comme une matière première directe pour la production de l'indigo ainsi que nous le verrons plus tard, se forme dans l'action de la soude sur l'orthonitrotoluène (7). Les rendements cependant doivent laisser à désirer puisque l'on trouve de l'orthotoluidine.

Enfin, on a préparé le dinitrochlorobenzène symétrique, par l'action directe du chlore sur la métadinitrobenzène en présence de chlorure de fer (8) ; ce composé n'avait été obtenu jusqu'ici qu'en partant de la dinitraniline 1.3.5. Par réduction, il donne la chlorométaphénylènediamine symétrique que l'on trouve dans le commerce sous le nom de *Nérogène D*.

---

(1) Bœhringer DRP. 107720. 25 août 1898.
(2) » DRP. 115817. 9 juin 1899.
(3) » DRP. 112174. 26 mars 1899.
(4) » DRP. 117021. 5 avril 1900.
(5) Gustave Glock. DRP. 109014 et 109015. 11 décembre 1898.
(6) Farbenfabriken Bayer DRP. 116123 — 25 avril 1899.
(7) Badische Anilin Sodaf. DRP. 114839 — 7 avril 1899.
(8) Aktiengesellschaft de Berlin. DRP. 108165 — 9 février 1899.

SUR LA SYNTHÈSE DE L'ACIDE TARTRIQUE AU POINT DE VUE SCIENTIFIQUE ET INDUSTRIEL

Par le **Prof. Sylvestro Zinno.**

La synthèse de l'acide tartrique a donné lieu à beaucoup de recherches, néanmoins le sujet n'a pas paru épuisé et certaines synthèses que j'ai obtenues ont un côté industriel que je veux exposer. Je crois d'abord devoir différencier mes procédés synthétiques en procédés de laboratoires et en procédés de grande industrie chimique.

Synthèses théoriques de l'acide tartrique

1° En faisant réagir l'eau oxygénée sur l'acide succinique, on obtient aisément l'acide tartrique :

$$C^4H^6O^4 + 2H^2O^2 = C^4H^6O^6 = CHOH.\ CO^2H - CHOH.\ CO^2H + 2H^2O.$$

Il faut opérer à froid en mélangeant une solution concentrée d'acide succinique avec de l'eau oxygénée (très pure, neutre, à 10 volumes et en excès) dans un long tube fermé à la lampe, en agitant souvent pendant deux, trois jours, puis on concentre au bain-marie à 80° et on a après refroidissement et repos de l'acide tartrique ordinaire bien cristallisé.

On arrive au même résultat en traitant le succinate monopotassique, et opérant presque de la même manière. L'on aura ainsi le tartrate monopotassique, dont on peut séparer l'acide d'après les méthodes bien connues.

$$C^4H^5KO^4 + 2H^2O^2 = 2H^2O + C^4H^5KO^6.$$

2° Si l'on fait agir l'hypochlorite de calcium sur le succinate correspondant, on obtiendra du tartrate de calcium :

$$CaCl^2O^2 + CaC^4H^4O^4 = CaCl^2 + CaC^4H^4O^6$$

dont on peut séparer l'acide tartrique. Il faut chauffer au bain-marie, concentrer, filtrer, laver le dépôt de tartrate de calcium resté sur le filtre et procéder à la séparation de l'acide tartrique avec l'acide sulfurique, etc.

Ces expériences n'ont rien de semblable à celles de Kékulé, Jungfleische et autres, car ils ne faisaient pas usage d'eau oxygénée.

3° L'acide malique lévogire ordinaire, même avec H^2O^2 donne de l'acide tartrique en échauffant les deux solutions bien concentrées en tubes scellés à la lampe, ou en opérant dans un autoclave, à 120°.

On l'obtient même à froid en laissant les deux solutions réunies dans des tubes ou flacons bien fermés et en agitant pendant quinze à vingt jours, concentrant ensuite au bain-marie, etc.

$$C^4H^6O^4 + H^2O^2 = H^2O + C^4H^6O.$$

Mais si l'on fait usage d'une solution éthérée bien saturée d'eau oxygénée, on obtient un mélange d'acides racémique et tartrique.

L'on peut arriver au même résultat en faisant agir le malate monopotassique sur l'eau oxygénée en opérant presque de la même manière :

$$C^4H^5KO^5 + H^2O^2 = C^4H^5KO^6.$$

Synthèse de l'acide tartrique même pour usage industriel

Les procédés synthétiques énoncés jusqu'ici ont seulement une importance théorique. Ils ont été vérifiés par beaucoup d'expériences, même par des essais optiques ; mais l'acide tartrique ainsi préparé n'est pas en proportion correspondante à la théorie, parce qu'il se forme en même temps d'autres produits (acide acétique, fumarique, carbonique, méta et mésatartrique, etc.).

On n'a pas encore bien étudié l'action de l'eau oxygénée sur les composés organiques, elle donnera par la suite des résultats très importants.

Mais parmi toutes les synthèses faites pour obtenir l'acide tartrique, je crois que le procédé que je vais exposer est le plus facile et le plus économique. Je crois aussi que par ce procédé on peut l'obtenir dans les conditions industrielles.

J'ai obtenu le tartrate mon opotassique $C^4H^5KO^6$ en saturant l'acide glycérique $C^3H^6O^4$, exempt de toute trace d'acide nitrique avec une solution concentrée de potasse KOH sans excès, et en faisant passer sur le glycérolate de potassium ainsi préparé un courant d'anhydride carbonique à la pression de 3 atmosphères environ.

Pour que l'on arrive à ce résultat, il est nécessaire que la densité de l'acide glycérique à 15°, soit de 26° Bé et que celle de l'hydrate de potassium ne dépasse pas 1,34 (1).

J'ai procédé à l'opération dans une éprouvette à parois très épaisses, remplie jusqu'à un tiers de la solution concentrée du glycérolate de potassium du poids de 800 grammes en y faisant passer l'anhydride carbonique à la pression énoncée de 3 atmosphères.

Après deux heures de travail j'ai tout laissé en repos pendant plusieurs jours, jusqu'à ce que j'aie aperçu une croûte sur les parois internes et au fond de l'éprouvette.

Cette croûte était presque blanche, cristallisée, et d'une certaine épaisseur. L'ayant détachée et lavée à l'eau distillée elle a présenté des cristaux prismatiques obliques à base rhombe. Plongée dans l'eau bouillante, elle s'est dissoute, et par refroidissement s'est déposée en partie, elle a fait effervescense avec des carbonates.

Cette solution neutralisée par le carbonate de potassium, et puis acidulée avec peu d'acide sulfurique, a donné un précipité qui soigneusement séché et brûlé, a donné parfaitement l'odeur caractéristique du sucre brûlé, présentant en somme tous les caractères de la crème de tartre.

Pour arriver à une démonstration plus exacte de ma synthèse, j'en ai isolé l'acide tartrique d'après le procédé le plus en usage, c'est-à-dire avec du carbonate ou du chlorure de calcium de l'acide sulfurique, etc.

L'acide tartrique ainsi retiré présentait tous les caractères spécifiques de l'acide tartrique normal (densité = 1,75). Je l'ai voulu même examiner au moyen de l'analyse élémentaire et c'est ainsi que j'ai aperçu les résultats suivants en opérant sur 0,500 gr. d'acide tartrique bien desséché, et voici les notations, en négligeant, bien entendu, les petites différences :

$$\begin{array}{ll} CO^2 = 58{,}61 & C = 1600 \\ H^2O = 222 & H = 0230 \\ & O = 3170 \text{ (par différence)} \end{array} \left.\vphantom{\begin{array}{l}a\\b\\c\end{array}}\right\} \times 2 = \left.\begin{array}{l} C = 3200 \\ H = 0460 \\ O = 6340 \end{array}\right\} = 100.$$

Ces résultats correspondent comme l'on voit, avec les approximations respectives à l'analyse quantitative de l'acide dont je m'occupe, et la formule $C^4H^6O^6$ en découle directement. Il est vrai que l'acide racémique ou paratartrique, l'acide mésotartrique, etc., ont la même composition, mais cet acide obtenu par moi répondait, comme je l'ai dit, à l'acide tartrique normal, droit.

Cependant, la synthèse de cet acide à l'état de crème de tartre me semble aussi facile à exécuter qu'à expliquer théoriquement :

$$C^3H^5KO^4 + CO^2 = KH.\ C^4H^4O^6$$

J'en conclus donc que mon procédé, comme je viens de le dire, pourra devenir une entreprise industrielle, d'autant plus que l'on peut avoir de l'acide glycérique en grande quantité par une méthode très simple.

En effet, on peut obtenir cet acide en faisant bouillir la glycérine acidulée d'un dixième d'acide nitrique (d. à 15° = 1,44) avec le bioxyde de plomb PbO^2 ou le minium Pb^3O^4 (fort mouillé, ou trempé pendant plusieurs heures dans l'eau chaude) jusqu'à parfaite décoloration, puis filtrer le liquide bouillant qui renferme le glycérolate de plomb (système Plantamour) ; après l'on fait refroidir : le glycérolate de plomb $Pb\ (C^3H^5O^4)^2$ se dépose en croûtes et le nitrate reste en solution. On lave les croûtes avec de l'eau froide, presqu'à 0°, puis on les mouille et les triture avec de l'eau chaude en les réduisant en forme de lait et on y verse peu à peu de l'acide sulfurique à 50° Bé sans excès ; enfin l'on concentre, filtre de nouveau sur du charbon animal très pur, et ainsi l'on a l'acide glycérique presque pur (2).

Les proportions à employer sont :

Glycérine à 28° B.	100
Eau	200
Acide nitrique	35
Bioxyde de plomb	45

Voici comme l'on peut écrire l'équation de cette préparation :

$$2\,PbO^2 + 2\,C^3H^8O^3 + 4\,HAzO^3 = Pb(AzO^3)^2 + Pb(C^3H^5O^4)^2 + 5\,H^2O + AzO + AzO^2 \ (3).$$

(1) 100 centimètres cubes d'acide glycérique à 26° Bé demandent presque 34 centimètres cubes de solution de KOH, de densité 1,34. J'ai dit *presque* parce qu'on ne peut éviter un peu de glycérine non décomposée.

(2) Il n'est pas préférable d'avoir recours à l'acide sulfhydrique, comme Debus et Muller, au lieu d'employer l'acide sulfurique, parce qu'il n'est pas facile de l'en débarrasser complètement.

(3) L'on connaît en outre, les expériences de Keintz (1869) qui en oxydant l'acide glycérique obtint l'acide paratartrique, celles de Borrstein (1891) qui en oxydant la glycérine par l'oxyde mercurique obtint l'acide tartrique ; mais le procédé d'oxydation que j'ai adopté est le plus économique, le plus faile et le plus complet.

En employant le minium, ce qui est mieux et plus économique :

$$Pb^3O^4 + 2\,C^3H^8O^3 + 6\,HAzO^3 = 2\,Pb(AzO^3)^2 + Pb(C^3H^5O^4)^2 + 6\,H^2O + 2\,AzO.$$

Au lieu des oxydes de plomb l'on peut employer les bioxydes de sodium ou de baryum, mais ceux ci sont plus coûteux et exigent des précautions et une certaine main-d'œuvre pour éviter la production de l'aldéhyde glycérique, qui pour moi est le glucose, obtenu même par Grimaux en oxydant la glycérine au moyen du noir de platine. Maintenant pour plus de facilité, au lieu de traiter le glycérolate de plomb par l'acide sulfurique pour en rendre libre l'acide glycérique, puisqu'il se doit combiner à la potasse, il est préférable de traiter le glycérolate de plomb en solution bouillante avec le carbonate dipotassique pour en avoir le glycérolate de potassium puis à faire agir l'anhydride carbonique, comme je l'ai dit auparavant.

En dernier, voici les considérations industrielles. J'ai dit plus haut que mon procédé synthétique de l'acide tartrique peut être utilisé industriellement.

En effet, dans d'autres expériences j'ai constaté que chaque kilogramme de glycérine peut se transformer en 1,10 kilog. d'acide glycérique, qui à son tour en se combinant avec la potasse et l'anhydride carbonique donnait 1,384 kilog. de crème de tartre, celle-ci avec l'eau de combinaison ou de cristallisation (ce n'est pas bien défini) arrive presque à 1,400 kilog. (1).

Le prix de revient de l'acide glycérique évalué en quintal est :

	Quintaux	Francs
Glycérine	1,00	120
Minium	0,90	60
Acide nitrique	0,30	9
Carbonate de potassium	0,25	5
Anhydride carbonique		10
Combustible, main d'œuvre, etc.		15
		210
Crème de tartre obtenue	1,400	

C'est pourquoi chaque quintal de crème de tartre ainsi préparé coûte presque 150 francs en rendant presque 60 kilogrammes de carbonate de plomb, qui est très recherché en commerce.

Il va sans dire que ces nombres ne sont pas rigoureux, mais l'on peut considérer qu'ils sont assez approchés en faisant le calcul du prix de fabrication. La crème de tartre ordinaire coûte en France presque 180 à 200 francs au quintal.

En résumé, on peut avoir l'acide tartrique par plusieurs des méthodes jusqu'ici connues, mais celle qui est la plus pratique (et qui avec d'autres modifications, qui sont toujours inévitables, surtout pour arriver à un résultat industriel), est celle qui consiste à faire agir l'anhydride carbonique sur le glycérolate de potassium.

Cette méthode, comme l'on voit, à part quelques différences, présente des analogies avec celle de Kolbe pour la production du salicylate de soude ; mais pour la crème de tartre il faut opérer à froid et sous pression, autrement il se forme du tartroglycérolate, etc. Le même fait s'observe quand on distille seulement l'acide glycérique dans un courant d'anhydride carbonique. Au delà de 120° on obtient un mélange de produits pyrogénés.

En dernier lieu, si l'on peut disposer d'acide malique à bon marché, on aura l'acide tartrique dextrogire très pur et très facilement au moyen de l'eau oxygénée, et je crois qu'il n'est pas difficile d'obtenir l'acide malique en grand, c'est ce dont je compte m'occuper.

Istituto d'Incoraggiamento di Napoli.

---

(1) 100 parties de crème de tartre bien cristallisé, chauffée à 100° perdaient 4,83 en conservant toutes ses qualités.

L'OXYLINE, NOUVEAU PRODUIT BLANCHISSANT TOUS LES TEXTILES

Par **MM. Gall** et **Villedieu**.

De toutes les matières à blanchir, les plus intéressantes sont, sans contredit, le lin et le chanvre qui exigent des opérations multiples, le plus souvent dangereuses, au point de vue de l'affaiblissement de la fibre. En 1788, Berthollet fit connaître le chlore gazeux, qu'il obtenait par l'action de l'acide chlorhydrique sur le bioxyde de manganèse ; puis vint le procédé à la chaux et au sel de soude, procédé qui fut amélioré par l'addition du savon de résine, et enfin celui du procédé purement et simplement à la soude. Une méthode rationnelle s'est donc établie sur ces bases, qui consiste à éliminer, par des bains bouillants alcalins, la matière pectique, et obtenir du blanc, par l'action du chlorure de chaux et du blanchiment sur le pré, qui diminuait le nombre des passages au chlore, exige de trois à huit semaines, et c'est le seul procédé employé aujourd'hui.

En analysant le mode de blanchiment, nous voyons que le lin contient 72 °/₀ de cellulose et 28 °/₀ de corps étrangers, le chanvre 21 °/₀ seulement. Pour transformer les faisceaux fibreux de ces deux textiles en filasse blanche, il faut opérer la dissolution du ciment végétal qui lie les fibres les unes aux autres. Sous l'action des carbonates alcalins, la pectose, l'un des principaux éléments du ciment, est transformable en acide métapectique soluble sous l'action des oxydants, la vasculose et la cutose sont transformées en substances solubles dans l'alcali. C'est sur ces principes chimiques que nous avons cherché à établir une méthode industrielle de traitement qui donnera des fibres d'une pureté parfaite. En dehors, il y a encore des matières colorantes qui sont de deux sortes : l'endochrome, produit jaune rouge, et le gris de Kolb, colorant qui se développe pendant le rouissage par fermentation, et c'est alors qu'intervient le chlorure de chaux qui transforme la cellulose en oxycellulose, si on n'agit pas avec une prudence extrême, parce qu'il ne se contente pas d'agir seulement sur la cutose, la pectose, la vasculose et les matières colorantes, mais sur la cellulose même qui s'affaiblit. Il faut donc éviter, avant tout, la formation d'oxycellulose, qui est une matière friable et sans ténacité. Le danger est peu sensible en présence d'une simple dissolution du gaz chloré dans l'eau, mais il devient très grand, lorsqu'on l'emploie en association avec des bases puissantes comme la chaux, la soude ou la potasse qui favorisent la formation d'oxycellulose. Or, actuellement, il est à peu près impossible d'obtenir industriellement des dérivé de Ca, Na ou K, correspondant à des hypochlorites parfaits. Les produits fabriqués sous ces noms ne sont presque toujours que des mélanges d'hypochlorite de chaux, de soude ou de potasse avec du chlorure de calcium, de sodium, de potassium et de la chaux, de la soude et de la potasse libres. Gérard et Witz ont démontré qu'avec le chlorure de chaux, la matière cellulosique est en partie transformée en oxycellulose, résultats qui ont été vérifiés par Cross et Bevan, de Londres, pour leur transformation de la cellulose en viscose. Il faut donc éviter d'employer du chlorure de chaux imparfait, car la chauxlibre du chlorure de chaux pénètre avec le liquide dans la fibre et pendant le séchage, après le blanchiment, l'y déshydrate en se transformant en chaux vive qui brûle la fibre. Il en est de même lorsqu'on emploie l'eau de Javel, la base libre de soude et potasse dissout l'épiderme de la fibre et détermine des ruptures nombreuses. Nous avons donc abandonné le chlorure de chaux et composé un produit dont le pouvoir décolorant lui est au moins égal, sinon supérieur, et qui blanchit la fibre sans attaquer sa constitution, même à chaud. Nous avons fait durant six mois des expériences consécutives sur tous les textiles, avec l'oxyline, puisqu'il faut l'appeler par son nom, et sommes arrivés à établir une méthode pratique et peu coûteuse pour blanchir tous les textiles en quelques heures, avec un mode de lessivage rapide, qui nous est propre et que nous indiquerons ultérieurement.

L'INDUSTRIE DES PARFUMS CHIMIQUES ET DES PARFUMS NATURELS A L'EXPOSITION DE 1900 (1)

Par **MM. Marc Tiffeneau, R. Bernard** et **P. Gloess.**

(*Suite et fin*).

INDUSTRIE DES PARFUMS NATURELS

L'industrie des parfums naturels se propose d'extraire dans toute leur intégralité l'ensemble des principes odorants des plantes. Toutefois, son rôle ne se borne pas exclusivement à rechercher les méthodes d'extraction les plus rationnelles ; elle envisage tout d'abord l'amélioration de la qualité odorante et du rendement en parfum des plantes employées, et, à cet effet, elle se préoccupe du choix des espèces, du lieu et mode de culture, de l'époque et des conditions de la récolte.

Elle ne se contente point, cependant, de contraindre ainsi les plantes à une surproduction odorante, pas plus qu'elle ne se lasse d'apporter des perfectionnements incessants dans les méthodes d'extraction ; elle tend encore à diriger ses efforts en vue de l'amélioration des produits qu'elle a su préparer, soit en éliminant certains principes nuisibles, (désagréables, ou insolubles, ou encore inertes et partant inutiles, soit en ajoutant certains parfums existant normalement dans la plante, mais dont l'insuffisance accidentelle dans l'extrait est révélée par l'analyse.

C'est ainsi que l'industrie des parfums naturels parvient à satisfaire pleinement à toutes les exigences des parfumeurs ; car, si ces derniers recherchent avant tout dans l'extrait naturel la véracité associée à la fraîcheur, ils n'entendent point se désintéresser de deux importantes questions : solubilité dans les liquides alcooliques faibles, et constance du pouvoir odorant.

Les progrès accomplis et les résultats obtenus par l'industrie des parfums naturels dans ses nombreux champs d'action ne sont pas moins surprenants que ceux réalisés par l'industrie des parfums chimiques ; l'une et l'autre ont su, avec une égale ardeur, tirer un parti immédiat de toutes les conquêtes nouvelles des sciences physiques et naturelles. Nous nous proposons, avant de passer à l'examen des produits exposés dans la classe 90, de consacrer quelques pages à l'étude des moyens et méthodes dont dispose actuellement l'industrie des parfums naturels.

I. — Amélioration des plantes productrices de parfums

De tout temps, les diverses influences dues, d'une façon générale, aux multiples conditions d'espèce, de climat, de récolte, etc., ont été appréciées avec plus ou moins d'exactitude ; d'abord, par le simple examen de la finesse et de la puissance odorante, et, plus tard, par l'emploi des méthodes d'essai, reposant sur la connaissance des propriétés physiques et chimiques des essences, on est parvenu à préciser avec netteté certaines de ces conditions.

Toutefois, aucune étude rationnelle n'avait encore été entreprise en vue de déterminer chacune des conditions qui influent sur le développement des divers principes odorants des végétaux.

C'est à M. Charabot, le distingué chef de laboratoire de la maison Roure-Bertrand fils, que revient le mérite d'avoir, le premier, examiné sous toutes ses formes ce problème si complexe, et d'en avoir tiré des déductions aussi séduisantes par leur portée philosophique que par les applications qui en découlent.

Les recherches de M. Charabot ont mis en lumière, d'une part, la nature des principales transformations que subissent les composés terpéniques au cours de la végétation, et au fur et à mesure de leur évolution vers les divers organes de la plante ; d'autre part, les liens qui rattachent certains phénomènes physiologiques à ces transformations chimiques.

C'est ainsi que, dans les organes où l'action chlorophyllienne est prédominante, c'est-à-dire durant la période d'assimilation active, les alcools terpéniques qui viennent de prendre naissance éliminent de l'eau en donnant naissance à des éthers ou à des terpènes. Mais dans les organes où l'énergie respiratoire l'emporte sur l'assimilation, les alcools se transforment en aldéhydes ou cétones par voie d'oxydation. Toutes ces déductions, formulées par M. Charabot, reposent sur de nombreuses observations faites dans des conditions variées.

Sans prétendre que toutes ces déductions ont eu une application immédiate, il importe, cependant, de signaler certaines conséquences pratiques qui découlent de quelques-unes de ces observations.

(1) Voir *Moniteur Scientifique*, mai 1902, p. 321.

C'est ainsi qu'on sait actuellement comment diverses conditions, telles que la nature des organes, leur couleur et les conditions climatériques, influent d'une façon appréciable sur les fonctions chlorophylliennes et, par conséquent, sur la teneur en éthers.

C'est là, on le voit, la solution d'une des parties du problème.

Quoi qu'il en soit, il paraît désormais certain que l'on peut espérer modifier, dans un sens déterminé, la composition des huiles essentielles, en fournissant à la plante les matériaux nécessaires au développement des organes où s'élabore le principe dont on désire favoriser la formation.

II. — Procédés d'extraction des parfums naturels

Les industries de parfums naturels fournissent trois sortes de produits : des *huiles essentielles* obtenues quelquefois par expression, le plus souvent par distillation à la vapeur d'eau ; des *pommades*, préparées par digestion (macération à chaud) ou par enfleurage ; et, enfin, des *extraits* liquides ou solides, portant des noms variés : essences concrètes, beurres, essences liquides, etc., et provenant de l'épuisement de ces pommades ou des plantes elles-mêmes, au moyen de solvants appropriés.

Huiles essentielles. — Le procédé de préparation des huiles essentielles, le plus anciennement connu et le plus usité, est le procédé par distillation ; toutefois, ce procédé n'est pas applicable aux fruits d'aurantiacées, car les produits obtenus par distillation à la vapeur de l'épicarpe de ces fruits sont de valeur moindre et, pour la plupart, inutilisables. On a alors recours aux divers procédés par expression : procédé à l'éponge, à l'écuelle et procédé mécanique.

Les deux premiers sont toujours usités, sinon en France, du moins en Calabre et Sicile, où la main-d'œuvre est bon marché ; quant au dernier (procédé mécanique), il ne s'applique uniquement qu'au traitement des fruits de bergamote, dont la forme ronde et régulière se prête particulièrement à ce mode d'extraction, ce qui n'est pas le cas pour le fruit du citronnier. L'appareil employé est assez compliqué, il a pour effet de déchirer l'épicarpe et de le presser contre des éponges qui servent de réceptacle à l'essence.

En somme, les méthodes par expression sont peu susceptibles d'amélioration, il n'en est pas de même des méthodes par distillation, dont les perfectionnements incessants ont permis de réaliser des avantages énormes : économie de temps, de travail, de vapeur, augmentation du rendement, amélioration de la qualité, etc.

Dans la fabrication des huiles essentielles par distillation, on a soin, tout d'abord, de faire subir à la matière première un traitement mécanique préalable, qui a pour effet de la diviser aussi complètement que possible et dont l'importance est telle que le rendement diminue et les frais de production augmentent lorsque ce traitement est incomplet ou mal approprié.

Les appareils employés pour la distillation ne sont autres que des alambics, dont la forme varie suivant les quantités de plantes traitées et suivant le mode de chauffage employé. Le chauffage à feu nu n'est guère usité que pour les appareils distillatoires ambulants destinés à la distillation sur place de diverses plantes : lavande, aspic, romarin, thym, absinthe, etc.

Le chauffage à la vapeur peut s'effectuer extérieurement au moyen d'un double fond : ou bien directement au sein du liquide en amenant la vapeur au moyen d'un barboteur.

Le dernier procédé a, toutefois, l'inconvénient d'opérer la distillation à une température légèrement supérieure à 100° ; de plus, la vapeur d'eau provenant des générateurs possède, le plus souvent, une odeur *sui generis* assez désagréable, qui fait rejeter l'emploi de celle-ci pour les distillations où l'on recueille non seulement l'huile essentielle, mais encore les eaux distillées qui sont très appréciées et très recherchées [1] (Oranger, rose, laurier-cerise, jasmin, etc.). Aussi, l'appareil employé le plus souvent est-il le procédé de chauffage à la vapeur à double fond. Quoi qu'il en soit, dans chacun de ces cas, les plantes sont mises dans l'alambic, avec ou sans panier, en contact avec une certaine quantité d'eau, et la distillation s'effectue par l'intermédiaire de ce liquide.

Quelquefois, cependant, on supprime complètement l'eau et, dans ce cas, les plantes sont traitées dans l'alambic, soit par un courant de vapeur d'eau surchauffée, soit avec la vapeur d'eau saturée et sous tension.

La réfrigération des vapeurs qui distillent s'effectue, le plus souvent, par des serpentins entourés d'eau froide, dont la circulation est dirigée en sens inverse de la vapeur : ce réfrigérant est de beaucoup supérieur, comme puissance, au réfrigérant tubulaire de Liebig, mais il présente l'inconvénient d'un nettoyage difficile. Pour recueillir les produits de distillation, on fait usage de récipients spéciaux (essenciers) appropriés à la nature de l'huile essentielle. Quand les eaux distillées constituent un produit marchand, elles sont mises de côté pour la vente après sépara-

(1) Ces eaux distillées (ou même celles qu'on obtient en distillant à la vapeur d'eau, dans le but d'utiliser complètement, les résidus d'enfleurage) sont susceptibles de fournir par épuisement à l'éther de pétrole des essences de qualité très fine. Brevets français 311830, 314276, 315828.

tion préalable de l'essence par décantation. Sinon, elles sont soumises de nouveau à une distillation à la vapeur, de façon à isoler toute l'essence qu'elles contiennent, ou encore elles servent de véhicule pour le traitement d'une nouvelle quantité de plantes.

Pour les essences de densité élevée (au-dessus de 0,930) comme le santal, le patchouli, le vetiver, les clous de girofles, l'entraînement est pénible et exige de grandes quantités d'eau et, de plus, la séparation des produits dans l'essencier ne s'effectue que lentement; dans ce cas, il est préférable que le liquide distillé, grossièrement décanté, fasse retour dans la cucurbite : c'est la cohobation dite continue, par opposition à la cohobation intermittente décrite plus haut pour les essences de densité inférieure.

Le procédé de cohobation continue permet de réduire au strict minimum la quantité d'eau nécessaire à la distillation et, par conséquent, d'augmenter la charge des alambics, ce qui diminue la fréquence des charges et réduit, de ce fait, les pertes de calorique lors de l'arrêt ainsi que les dépenses de vapeur au moment de la mise en marche.

Il importe de ne pas pousser la distillation au-delà d'une certaine limite qu'il appartient à l'expérimentateur de déterminer. En effet, sous l'influence d'une ébullition prolongée, les divers organes de la plante qui sont constitués par des hydrates de carbone, des substances albuminoïdes, des corps gras, etc., ne tardent pas à subir une décomposition profonde qui donne naissance à des produits à odeur nauséabonde.

Or, la formation de ces produits de décomposition se poursuit et même s'accélère au cours de la distillation, alors qu'au contraire la quantité d'essence entraînée ne tarde pas à décroître ; il y a donc lieu, non seulement d'arrêter la distillation en temps voulu, mais encore de séparer les diverses portions d'huiles essentielles fournies par une même distillation.

Néanmoins, les essences ainsi obtenues présentent toujours une odeur spéciale et désagréable, appelée autrefois « goût de feu », et qu'on peut chercher à enlever par un barbotage d'air qui entraîne les impuretés volatiles et oxyde certaines autres.

Quoi qu'il en soit, en ne considérant que les seules transformations subies sous l'influence de l'eau à 100° par les principes constitutifs du parfum des plantes, on s'aperçoit que les produits fournis par la distillation ne rappellent que brutalement le parfum des plantes et qu'elles en ont perdu toute la suavité. Pour capter dans toute leur intégralité et dans toute leur fraîcheur les subtils parfums des plantes, il est nécessaire d'avoir recours à la méthode des dissolvants (graisses ou liquides).

Celle-ci nécessite sans doute des frais considérables, alors que dans les procédés par distillation la main-d'œuvre est, pour ainsi dire, négligeable ; mais ces frais sont largement compensés par la qualité des produits obtenus; au surplus, la méthode des dissolvants possède sur la distillation l'avantage de pouvoir s'appliquer à toutes les plantes.

Pommades. — La préparation des pommades parfumées repose sur la propriété que possèdent les corps gras d'enlever aux plantes la totalité de leurs principes odorants ; elle s'effectue, soit par digestion, soit par simple contact (enfleurage) et elle exige, en ce qui concerne le choix et la préparation du véhicule employé, des soins extrêmement minutieux, dont dépend presque exclusivement la qualité du produit obtenu.

Le véhicule le plus souvent employé est la graisse de porc, à laquelle on ajoute, pour lui donner une consistance plus ferme, de la graisse de bœuf, dans des proportions qui varient suivant la température extérieure.

On procède d'abord à un triage des pannes fraîches provenant de l'abattoir, on élimine les substances étrangères ou les parties altérées ; puis on malaxe et triture avec de l'eau, qu'on renouvelle au moyen de meules appropriées; on fond alors à basse température, pour permettre la décantation de l'eau tenue en suspension dans la graisse et on ajoute en même temps un peu d'alun, qui provoque la coagulation de certaines impuretés qui montent à la surface. Finalement, la graisse fondue, ainsi éclaircie, puis filtrée, est soumise, en vue de sa conservation, à une digestion avec du benjoin ou encore avec des eaux distillées de rose, de fleurs d'oranger [1], etc. La graisse peut alors être conservée sans altération sensible jusqu'au moment de son emploi.

Certains autres véhicules sont également usités pour l'extraction du parfum des plantes, ce sont les diverses vaselines, solides ou liquides, provenant de la distillation du pétrole. Ces substances ont l'avantage de ne pas rancir, mais, d'autre part, leur odeur n'est pas négligeable et les odorats exercés retrouvent, dans les produits préparés au moyen de ces vaselines, une certaine caractéristique désagréable ; d'ailleurs, elles sont loin d'avoir pour les parfums des plantes un pouvoir absorbant aussi grand que celui de l'axonge. Néanmoins, chaque fois qu'on peut

(1) C'est peut-être à ce fait qu'il faut attribuer la présence d'anthranilate de méthyle, observé par Hesse, dans les extraits de pommades de jasmin ; toutefois Hesse a signalé l'anthranilate de méthyle dans des extraits purs ; aussi admet-il que l'anthranilate de méthyle comme l'indol, tous deux composés azotés, prennent naissance par la fermentation de la fleur pendant la durée de l'enfleurage.

substituer la vaseline aux graisses animales sans nuire d'une façon appréciable au rendement, on emploie la vaseline, qui n'exige pas les soins délicats dont l'axonge doit être l'objet.

Pommades par digestion. — Le procédé par digestion, appelé encore par macération ou par infusion, consiste, en principe, à plonger les fleurs dans de la graisse fondue (50°-60°) et à les y maintenir un temps suffisant pour que tout le parfum soit capté par le corps gras.

Pour séparer les fleurs épuisées du véhicule extracteur qui les imprègne, on fait un premier essorage dans des récipients à fond perforé, puis on exprime à la presse. Les graisses, réunies et soumises dix à quinze fois au même traitement, sont maintenues quelque temps à l'état fluide, pour permettre la décantation de l'eau de végétation qui provient des fleurs ou qu'on a introduite dans la masse pour faciliter l'expression complète du corps gras.

Souvent, pour éviter un contact trop prolongé entre la graisse et les fleurs, on fait circuler la graisse fondue dans des compartiments garnis de fleurs; la charge des fleurs s'effectuant en sens inverse de la circulation du liquide extracteur.

Les fleurs traitées au moyen des procédés par digestion sont la fleur d'oranger, la violette, la cassie, la rose, le réséda, etc.

Pommade par enfleurage. — Le procédé par enfleurage, qui s'applique au jasmin, à la tubéreuse, au mimosa, etc., repose non plus seulement sur la propriété qu'ont les corps gras de capter les parfums des plantes avec lesquelles ils sont en contact direct, mais encore sur la propriété qu'ils possèdent d'enlever à une atmosphère saturée de parfums tous ses principes odorants. Comme le traitement a lieu à la température ordinaire, les cellules de la fleur conservent, pendant quelque temps encore leur vitalité, ce qui offre de précieux avantages dans le traitement de certaines fleurs, chez qui l'élaboration, ainsi que la sécrétion du parfum, est un phénomène lent et continu, ou qui, durant la période du flétrissement, élaborent des parfums nouveaux d'une rare intensité et d'une fraîcheur caractéristique.

Aussi, dans ces cas spéciaux, le procédé par enfleurage conserve-t-il une supériorité incontestable sur les procédés par épuisement (digestion avec graisse fondue ou méthode des dissolvants volatils).

L'extraction des parfums par enfleurage a lieu de la manière suivante : Des lames de verres maintenues dans des châssis sont recouvertes, sur leurs faces supérieure et inférieure, d'une certaine quantité de corps gras, et les châssis sont placés les uns sur les autres, en interposant entre chacun d'eux une couche de fleurs qu'on change avant leur flétrissement complet.

On peut encore opérer différemment; ces plaques de verres, recouvertes de graisse, sont parcourues successivement par de l'air ou par un gaz inerte (tel que CO^2), qu'on a préalablement fait passer dans une chambre remplie de fleurs fraîches. De cette façon, il n'y a plus aucun contact entre les fleurs et la graisse, aussi celle-ci ne se charge-t-elle que des parfums dont l'air s'est fait le véhicule.

Ces divers traitements sont maintenus ou répétés jusqu'à ce que la pommade ait la force désirable.

Préparation des extraits par épuisement des pommades. — Les diverses pommades par digestion ou par enfleurage abandonnent la totalité de leurs parfums à l'alcool qui, d'autre part, ne dissout que des quantités insignifiantes de corps gras, il suffit d'évaporer le liquide alcoolique pour obtenir des extraits de concentration variable.

L'épuisement des graisses parfumées par l'alcool s'effectue mécaniquement et dans des espaces clos pour éviter les pertes de véhicule par évaporation. Les principaux appareils sont des malaxeurs, des agitateurs à palette; d'ailleurs, en opérant à une température voisine de 35°, les pommades sont presque fluides et il est préférable d'opérer l'agitation des deux liquides alcool et graisse fluide dans des flacons bien clos placés sur des balloteuses.

Après décantation, les liquides alcooliques sont soumis à une série de réfrigérations de plus en plus énergiques, qui leur fait abandonner peu à peu la majeure partie des corps gras qu'ils avaient dissous; puis on élimine l'alcool par distillation à basse température.

Méthode des dissolvants volatils. — L'emploi de la lixiviation (épuisement par déplacement), que la consistance des dissolvants fixes (graisses, vaselines) rend impropre à l'extraction du parfum des plantes, se justifie pleinement dès que le véhicule extracteur est un liquide mobile et volatil, tel que le chloroforme, la benzine, le sulfure de carbone, l'air liquide [1], et plus spécialement l'éther de pétrole.

L'idée d'appliquer à l'extraction des parfums cette méthode de la lixiviation si usitée pour l'extraction des substances chimiques ou médicamenteuses n'est pas récente (Robiquet, 1835); néanmoins, son introduction dans l'industrie des parfums naturels date seulement d'une vingtaine d'années : c'est que tout l'intérêt pratique de cette méthode réside dans le choix du dissolvant et dans l'aménagement des appareils extracteurs.

Il est évident que le dissolvant idéal serait le liquide capable d'épuiser les seules substances

(1) Br. allemand 119250, Dr Erdmann.

odorantes à l'exclusion de tous les autres principes des plantes : cires, graisses, matières colorantes, etc.; or, une telle capacité varie pour un même dissolvant avec la nature des plantes soumises à l'épuisement; de sorte que chaque matière première odorante doit avoir son dissolvant de prédilection; c'est ainsi que pour l'extraction de la coumarine on emploie, avec avantage, le benzène ou le toluène. A part quelques cas spéciaux, le dissolvant volatil qui semble avoir conquis la faveur générale est l'éther de pétrole.

Les appareils destinés à l'extraction des parfums par les dissolvants volatils sont nombreux; en principe, ce sont tous des appareils à déplacement aménagés pour le traitement en grand, construits et disposés de telle façon qu'il n'y ait aucune perte de liquide volatil et, d'autre part, qu'il y ait toute commodité pour les diverses manipulations. Ces appareils comprennent trois parties principales en communication les unes avec les autres, et, généralement superposées, à moins que l'afflux ou le départ du dissolvant n'y soit mécaniquement produit par l'air comprimé : un réservoir contenant le dissolvant, un lixiviateur proprement dit, et, enfin, un récipient pour l'évaporation du liquide volatil.

Généralement, on environne l'appareil lixiviateur d'un système de chauffage permettant de faire distiller, dès l'écoulement du dissolvant volatil, les portions de ce dernier qui seraient retenues par les fleurs.

Parmi les divers modèles d'appareil connus, citons : l'extracteur de Naudin, figuré et décrit dans le *Dictionnaire* de Wurtz[1], l'extracteur Seifert, dans le *Guide du parfumeur* d'Atkinson, l'extracteur Massignon, dans *Fabrication des parfums*, par Durvelle, l'extracteur de la Société des parfums du littoral d'après Otto, etc.

Il y a lieu, également, de citer l'appareil extracteur de Nœhl, dans lequel l'épuisement se fait par digestion au moyen de l'éther de pétrole bouillant, quoique un tel traitement ne paraisse pas pouvoir lutter avec les procédés d'extraction à froid.

Après évaporation du liquide volatil, il reste un produit cireux, dont on enlève les dernières traces de dissolvant par un courant d'air ou de gaz inerte, en ayant soin de liquéfier préalablement le résidu avec un peu d'alcool ou tout autre liquide analogue; les produits ainsi obtenus sont, comme ceux provenant de l'épuisement alcoolique des pommades, de consistance ferme, on les appelle *essences solides* ou *essences concrètes*.

Par une série d'épuisements avec des liquides alcooliques de concentrations diverses ou avec d'autres dissolvants volatils appropriés, et qui constituent précisément des secrets de fabrication, on parvient à éliminer complètement la matière cireuse et inerte de ces essences solides et à fournir au commerce des essences liquides entièrement solubles dans l'alcool et dont le pouvoir odorant est, à poids égal, exactement le même que celui des essences solides.

III. — Amélioration des huiles essentielles et essences solides et liquides

L'amélioration des essences, préparées par les divers procédés que nous venons de parcourir, est l'objet constant des préoccupations de l'industrie des parfums naturels.

Un des premiers pas dans cette voie a consisté à rendre entièrement solubles, soit les extraits solides, ainsi que nous venons de le voir, soit même les huiles essentielles.

On envisagea également la possibilité d'éliminer les principes d'odeur nulle ou désagréable, soit par des méthodes physiques, réfrigération ou rectification dans le vide, soit par des méthodes essentiellement chimiques.

C'est ainsi que furent créées les essences déterpénées si appréciées pour l'alimentation. Certains principes, comme les acides ou les phénols, sont d'une élimination particulièrement facile au moyen des alcalis caustiques ou carbonatés et on l'applique chaque fois qu'un pareil traitement n'altère ou n'élimine aucune des substances odorantes, dont l'ensemble constitue le vrai parfum naturel.

Les essences soumises à ces divers traitements acquièrent ainsi, en même temps qu'une solubilité plus grande, une finesse et une puissance jusque-là inconnues.

Toutefois, on ne s'est pas arrêté à ces premiers résultats; l'amélioration la plus audacieuse a consisté à renforcer les essences par des principes définis préparés par voie naturelle ou synthétique. Pour concevoir toute l'importance pratique d'une telle coutume, il suffit d'envisager la préparation de l'essence de jasmin, soit par enfleurage, soit par lixiviation à l'aide des dissolvants volatils.

Cette dernière méthode offre, sur le procédé par enfleurage, l'avantage d'une grosse économie de main-d'œuvre, de matériel et de temps; or, l'essence de jasmin, préparée par les dissolvants volatils, ne contient pas trace d'un des corps considérés, à tort ou à raison, comme les plus importants du parfum de jasmin, l'indol; on peut donc songer à ajouter à une telle essence de jasmin de l'indol synthétique, en proportions convenables, de façon à obtenir, dans des conditions

(1) Dict. de Wurtz, 1er supplément, 1re partie, p. 687.

exceptionnellement avantageuses, un produit analogue aux extraits par enfleurage. Un exemple de cet ordre montre amplement tout ce qu'on peut espérer obtenir dans une telle voie ; en un mot, c'est réaliser l'uniformité des récoltes et des produits, malgré la variabilité des saisons et l'inégalité des méthodes. Et en cela, comme dans ses efforts pour l'amélioration des plantes odorantes, si l'industrie des parfums naturels se résigne à corriger la nature, ce n'est que pour mieux l'imiter.

Nous ne saurions terminer plus heureusement ce long aperçu sur l'état actuel de l'industrie des parfums naturels qu'en montrant combien se sont pleinement justifiées les prévisions si nettement formulées, dès 1876, dans le *Moniteur scientifique*.

« C'est, en somme, le domaine des essences agrandi, c'est l'introduction dans l'industrie de nouvelles substances entièrement solubles dans l'alcool, amenées à leur maximum de concentration et qui se recommandent par leurs qualités naturelles et leur emploi facile. »

Industrie des parfums naturels a l'exposition de 1900.

Classe 90. — *Section française.*

La classe 90 comprenait à la fois les expositions de la parfumerie et celles des matières premières pour la parfumerie, c'est-à-dire des parfums naturels. Nous ne nous arrêterons ici, qu'à ces dernières, et traiterons des expositions de la parfumerie dans un chapitre spécial. Toutes les maisons qui ont exposé ont fait preuve de leurs efforts constants pour réaliser toutes les améliorations que nous avons esquissées précédemment, aussi méritent-elles toutes, sans distinction, les plus fermes éloges.

La maison *L. Augier et Cie* (62, Rue Notre-Dame de Nazareth, Paris), exposait des essences indigènes, des essences distillées à Paris de produits indigènes et exotiques et des essences et produits exotiques. Cette maison possède une usine à vapeur à la Villette qui s'occupe de la distillation des essences de fleurs et de diverses autres essences. Elle s'occupe également de représentation. Elle a obtenu entre autres récompenses deux médailles d'argent (Paris, 1889, et Anvers, 1885) et deux médailles d'or, Bruxelles, 1897, et Paris, 1900.

La maison *Bing fils et Cie* (43, Rue de Paradis) exposait du musc de Shanghai et Yunnan-Fou (Chine), de la civette d'Addis-Ababa (Choa), de l'ambre gris des Côtes des Somalis, des essences de rose d'Ylang-Ylang de la distillerie Sibrand Siegert, à Manille, de Kananga des Indes hollandaises, de badiane du Tonkin, de bois de rose femelle de Cayenne, de géranium de Bourbon, de palmarosat des Indes anglaises, de verveine, de citronnelle, des bois de santal de Kéranlik (Bulgarie), de rose femelle, de l'écorce d'anis, des feuilles de patchouli, de la racine de vétyver et du bois de Rhodes, des gommes copales, des gommes solubles et insolubles, de la cire d'abeilles de Madagascar et d'Abyssinie, du caoutchouc. Cette maison, fondée en 1828, a pris la suite de la maison Léopold Bing fils et Gans. Elle est dirigée par M. Charles Bing, chevalier de la Légion d'honneur et Ferdinand Bing. A l'Exposition Universelle de 1900 elle était hors concours et membre du jury.

La maison *P. Boyer et Cie* (Gignac, Hérault) exposait des matières premières de parfumerie. Cette maison s'occupe de la distillation d'essences et de fabrication du verdet et de la crème de tartre. Elle possède une succursale à New-York, 3, Plat Street. Elle a obtenu jusqu'à présent 40 médailles et était à diverses reprises hors concours et membre du jury. Son chef, M. Boyer, est chevalier de la Légion d'honneur et chevalier de l'ordre royal d'Isabelle la Catholique.

La maison *Boyveau Sittler et Baube, Albert Sittler Successeur* (Grasse), exposait des matières premières de parfumerie. Cette maison a été fondée en 1832, par M. J. Mero, pharmacien. Sa première usine fut établie par lui à Grasse, rue de l'Oratoire. Puis, en 1862 ses affaires ayant pris une très grande extension, il fit construire, avenue Sainte-Lorette, l'usine actuelle, énorme bâtiment de trois étages et de près de cent mètres de longueur. C'est Méro qui le premier à Grasse, adopta la distillation à la vapeur ; le premier aussi, il prit l'initiative de la fabrication de l'huile d'amandes douces, branche d'industrie qui a pris depuis lors un développement considérable. En 1861, M. Méro s'adjoignit comme associé M. Boyveau pharmacien de 1re classe et chimiste distingué. Après dix années d'association, pendant lesquelles la prospérité de la maison ne se démentit pas un instant, M. Méro se retira et M. Boyveau resta seul jusqu'à son décès en novembre 1885. Sa veuve, qui avait été sa collaboratrice assidue, continua l'œuvre de son prédécesseur et de son mari pendant huit années, puis en 1894 elle réunit sa maison à celle de MM. Sittler et Baube, sous la raison sociale Boyveau Sittler et Baube. Cette association vient d'être dissoute le 10 juin de cette année, par suite du départ de M. Baube et de Mme Boyveau, et M. Albert Sittler est resté seul propriétaire de l'affaire. L'usine qu'exploite M. Sittler à Grasse est, comme nous l'avons dit ci-dessus, extrêmement vaste et l'une des plus importantes de la région. Son outillage se compose de chaudières d'une force de 30 chevaux, d'un moteur de 20 chevaux, de 26 alambics, de deux bassines à vapeur d'une capacité totale de 700 litres,

d'une scierie à vapeur pour les emballages, de batteuses pour pommades pouvant renfermer 100 kilogrammes de produit, de pompes à vapeur et de presses hydrauliques d'une force totale de 550 000 kilogrammes. Son personnel se compose d'un chimiste, ancien élève de l'Ecole de Physique et Chimie de Paris, et de 50 ouvriers, ouvrières et employés. Son chiffre d'affaires s'élève à 900 000 francs environ. Les produits qu'elle fabrique comprennent les diverses huiles essentielles, les essences concrètes de jasmin, de tubéreuse, de rose, de violette, de réséda, etc., les pommades et huiles parfumées aux fleurs, les extraits d'odeur pour le mouchoir (marques Bouquet des Alpes, Bouquet de Mikado, Kananga, Kissme, Quick, Muguet de mai, Peau d'Espagne, Opoponax, Rondeletia, Tillia, Victoria Bouquet, Volcaméria, Ylang-Ylang, Rose mousse, Trèfle royal, Violette excelsior, etc. etc.). Les essences composées pour la fabrication des eaux de toilette, les huiles d'amandes douces, les vaselines et huile de vaseline purifiées « marque franco-russe », les essences déterpénées de citron, d'orange, de mandarine et de bergamotte, les essences de fruits et les extraits concentrés pour liqueurs. Ces divers produits sont vendus sous la marque J. Méro et Boyveau. Parmi les récompenses obtenues par la maison *Boyveau Sittler et Baube* aux diverses expositions nous citerons trois médailles d'argent (Paris, 1878, 1889 et 1900).

La maison *Bruno Court* (Grasse, Alpes-Maritimes) exposait des essences diverses de Grasse, des pommades extra saturées aux fleurs, des essences concrètes de fleurs, des extraits d'odeurs aux fleurs et des huiles d'olives. Cette maison, fondée en 1812 a pris la suite de la maison Court fils et Cie qui avait elle même succédé à la maison Court fils. Elle est connue sous le nom de « Parfumerie de Notre-Dame des Fleurs ».

La maison *Antoine Chiris* (Grasse Alpes-Maritimes), la plus importante et la plus ancienne dans l'industrie des matières premières pour la parfumerie et la savonnerie, exposait en dehors des produits habituels, des parfums concrets obtenus par des procédés nouveaux et dont l'emploi augmente dans des proportions importantes, grâce à l'impulsion qu'a donné cette maison à ces produits.

C'est du reste elle qui a le plus contribué, il faut le reconnaître, à généraliser l'emploi des dissolvants volatils pour l'extraction des parfums.

Fondée en 1768, la maison Antoine Chiris n'a jamais cessé de tenir la tête de cette industrie à laquelle elle a contribué, pour une large part, à faire réaliser de sérieux progrès tant dans l'outillage que dans les modes de fabrication en adoptant tous les perfectionnements possibles.

En dehors du personnel important que la maison Antoine Chiris occupe dans ses usines de Grasse, elle possède à Boufarik (Algérie), une exploitation considérable et une très belle usine, sans rivale en Algérie, pour la distillation des plantes à parfum, et principalement le géranium Rosat dont elle est sans conteste le producteur le plus important.

La maison Antoine Chiris a remporté les plus hautes récompenses dans les diverses Expositions internationales et notamment 2 grands prix en 1889 et 2 grands prix en 1900.

La maison *Dénichère Lhermine frères* (Grasse, Alpes-Maritimes) exposait des extraits de fleurs, des quintessences, des essences concrètes obtenues par dissolution, des essences diverses de la flore méditerranéenne, des eaux distillées diverses, des produits à la violette et des huiles d'olive.

Cette maison, dont le chiffre d'affaires s'élève actuellement à 150 000 francs, a été fondée par M. E. Lhermine, en mai 1860, au lendemain de l'annexion du comté de Nice à la France. L'usine primitive a été entièrement reconstruite et transformée en usine à vapeur en 1880. Cette usine, située rue Badart, à Nice, se trouve placée dans la partie industrielle de cette ville et non loin des lieux de production. Depuis 1890, M. Lhermine s'est adjoint son fils pour la direction de ses fabrications et de son personnel qui se compose actuellement de dix ouvriers et de vingt ouvrières.

La maison Dénichère Lhermine a obtenu deux médailles de bronze aux Expositions de Paris de 1878 et de 1889 et une médaille d'or à l'Exposition de la Jamaïque de 1891. Elle était membre du jury à l'Exposition internationale de Nice en 1883. A l'Exposition Universelle de 1900, le jury ne lui avait octroyé qu'une mention honorable. Elle a refusé cette récompense.

La maison *Hugues aîné* (Grasse, Alpes-Maritimes) exposait des corps gras parfumés et des essences de fleurs. Cette maison fondée en 1817 possède une usine à Grasse qui est actionnée en partie par la vapeur et en partie par force hydraulique. Elle était hors concours et M. Hugues membre du jury à l'Exposition Universelle de 1900.

La maison *Jeancard et Gazan* (Cannes, Alpes-Maritimes), exposait des matières premières de parfumerie.

Cette maison, fondée en 1826, par M. Louis Jeancard, a été dirigée depuis la mort de ce dernier par M. Léon Jeancard qui s'est associé en 1888 avec M. Gazan et en 1893 avec M. Paul Jeancard, ingénieur de l'Ecole centrale des Arts et Manufactures de Paris ; elle est actuellement sous la direction de M. Paul Jeancard qui a repris la raison sociale : « Jeancard fils », que possédait la maison à l'origine. Elle possède une usine à Cannes pour l'extraction des parfums de fleurs

par les procédés ordinaires, une usine créée en 1899 à la Bocca pour l'extraction des parfums des fleurs par les dissolvants volatils et une succursale à Londres : « la maison Jeancard Gazan et Doumin ». Nous ne nous arrêterons pas sur ces deux dernières installations et limiterons notre étude à celle de l'usine Jeancard et Gazan de Cannes. Cette usine, installée avec les derniers perfectionnements, s'occupe de l'extraction par enfleurage, macération, etc. des divers parfums des fleurs croissant sur le littoral méditerranéen. Sa consommation annuelle de matières premières est très élevée et est notamment de 15 000 kilogrammes de violettes, de 70 000 kilogrammes de fleurs d'orangers, de 50 000 kilogrammes de pétales de roses, de 20 000 kilogrammes de jasmin, de 7 000 kilogrammes de tubéreuses, de 5 000 kilogrammes de cassie, de 400 000 kilogrammes de géranium, de 40 000 kilogrammes de santal et de 70 000 kilogrammes d'ajowan. Sa force motrice est de 25 chevaux. Son personnel se compose d'un directeur technique (ancien élève de l'Ecole de Physique et Chimie de Paris), d'un directeur scientifique et chef du laboratoire de recherches de l'usine (ancien élève de l'Ecole de Physique et Chimie de Paris), de deux chefs de fabrication, d'un directeur commercial, de divers employés de bureau, de 15 ouvriers et de 50 à 150 ouvrières. Elle possède, comme nous venons de le voir, un laboratoire de recherches qui s'occupe de l'analyse des matières premières, du contrôle des fabrications, de la recherche des principes odorants contenus dans les diverses essences naturelles et de la synthèse de ces produits et qui est dirigé par un ancien élève de M. Schutzenberger : « M. Satie ». Cette maison a fait paraître de nombreuses et intéressantes études sur diverses questions de parfumerie dans des articles reproduits dans le *Bulletin de la Société Chimique* de Paris sous les titres : « Sur les Essences de Géranium (*B. de la Soc. Chim.* [3] XXIII, 37) ; — Les Essences de Néroli et de Petit Grain (*B. de la Soc. Chim.* 1900, [3], XXIII, 505) ; — Recherches analytiques sur quelques Essences de Jasmin (*B. de la Soc. Chim.* 1900, [3], XXIII, 555) ; — Des Essences de Lavande et des causes de variations de leur teneur en éthers (*B. de la Soc. Chim.* 1900, [3], XXIII, 549) ; — Sur les Essences de Géranium de Cannes (*B. de la Soc. Chim.* 1901 [3], XXV, 516) ; — Tension superficielle et viscosité de quelques huiles essentielles (*B. de la Soc. Chim.* 1901, [3], XXV, p. 519).

La maison Jeancard et Gazan a obtenu une médaille d'argent à l'Exposition Universelle de Paris de 1889 et une médaille d'or à celle de 1900. En outre le prix de 500 francs fondé par M. Louis Pillet a été attribué en février 1901 par la Société Chimique de Paris à M. Satie pour ses intéressants travaux sur les essences de géranium, de lavande, de jasmin, de néroli et de petit-grain.

La maison *Lautier Fils* (Grasse, Alpes-Maritimes), exposait des matières premières de parfumerie et des huiles d'olive de sa fabrication.

L'origine de cette usine remonte à 1795, mais ce n'est qu'en 1834 que M. Jean-Baptiste Lautier lui donna le nom qu'elle porte encore aujourd'hui et construisit à Grasse une usine à vapeur pour l'extraction des parfums des fleurs. Après la mort de M. Lautier, survenue en 1877, cette usine devint la propriété de son gendre, M. Joseph Morel, qui la reconstruisit sur un plan plus vaste et perfectionna considérablement son installation. Depuis la mort de M. Joseph Morel, survenue en 1895, l'usine Lautier Fils est dirigée par sa veuve Mme M. Morel, née Lautier, et par son fils aîné, M. Alphonse Morel. Sous cette nouvelle direction elle a encore subi, à diverses reprises, de notables agrandissements et tout récemment encore une annexe spéciale lui a été adjointe pour l'obtention des essences naturelles concentrées par traitement des fleurs par les hydrocarbures. Actuellement l'usine Lautier Fils occupe régulièrement une moyenne de 20 à 25 hommes et de 75 à 90 femmes. Le personnel augmente considérablement au moment des récoltes des violettes, des roses, des fleurs d'oranger, des jasmins, des tubéreuses. Son installation comprend : 4 générateurs de vapeur d'une puissance totale de 280 chevaux, 24 presses hydrauliques destinées à la préparation des corps gras parfumés, environ 48 000 châssis à pommade pour l'enfleurage, 12 alambics en cuivre à double fond pouvant recevoir en une seule charge un minimum de 900 à 1 000 kilogrammes de fleurs et de 1 000 à 1 200 litres d'eau, divers alambics à vapeur de plus petites dimensions et de nombreux appareils à vide et à rectification.

Elle possède en outre un laboratoire d'essais et d'analyses dirigé par M. Eug. Theulier, ingénieur chimiste, et a publié de nombreuses études scientifiques sur les huiles essentielles des plus intéressantes.

Les chiffres de consommation de matières premières de l'usine Lautier Fils sont très élevés. Pour une seule récolte, notamment, ils ont été de 287 000 kilogrammes de roses, de 160 000 kilogrammes de fleurs d'oranger de 55 000 kilogrammes de jasmin, de 59 000 kilogrammes de violettes, de 9 500 kilogrammes de résédas, de 250 000 kilogrammes de plantes de géranium, etc.

La maison Lautier Fils possède des dépôts de ses produits à Paris, 78, rue Réaumur, à Londres EC, 63, Bartholomew Close et à New-York, 218, Pearl Street, et un comptoir à Chicago, 90, Lake Street. Elle a de nombreux voyageurs et des représentants dans tous les centres de quelque importance. Son exportation se fait dans presque tous les pays du monde, mais principalement en Europe et dans les Etats-Unis d'Amérique.

A l'Exposition Universelle de Paris 1900, elle a obtenu une médaille d'or.

La maison *Pillet et D'Enfert* (16 et 14, rue Saint-Merri, Paris) exposait une collection très complète des huiles essentielles employées en parfumerie et des produits chimiquement définis auxquels elles sont redevables de leurs propriétés odorantes. Cette maison a été fondée à Grasse en 1827, par M. Alphonse Isnard qui la dirigea jusqu'en 1862. De 1862 à 1871 elle fut dirigée par MM. Saujot et Tiengou, de 1871 à 1874 par M. Saujot seul, de 1874 à 1897 par MM. Saujot et Foucher et depuis cette époque par MM. Pillet et D'Enfert. Elle possède deux usines à Paris et à Cannes et vient d'en faire construire une à Vincennes. Son chiffre d'affaires s'est constament accru depuis sa fondation et correspond actuellement à 641 000 francs. Son personnel se compose à Paris de deux comptables ; d'un chimiste, de quatre employés, de sept agents représentants, de huit ouvriers, de trois femmes et de deux livreurs ; à Cannes, d'un directeur, d'un contremaître, de deux mécaniciens, de trois chaudronniers, de deux manœuvres et de cinq femmes. Les produits vendus par la maison Pillet et D'Enfert sont tantôt fabriqués de toute pièces dans ses usines. tantôt importés directement des pays d'origine et soumis dans ses laboratoires à une purification ou à une rectification. Ils peuvent se répartir en cinq catégories : 1° Huiles essentielles dérivées des végétaux croissant dans le midi de la France et les pays étrangers ; 2° Huiles essentielles dérivées des gommes et des résines ; 3° Huiles essentielles dérivées des végétaux croissant sous nos latitudes ; 4° Produits chimiques odorants contenus dans les essences ; 5° Parfums purs.

Dans la première catégorie se rangent les essences d'absinthe du midi, de petite absinthe, d'angélique, d'anis (de France et de Russie), d'aspic, de badiane, de basilic, de bois de rose (mâle et femelle), de camomille, de cannelle, de cardamum, de carvi, de cèdre, de citronnelle, de copahu, de coriandre, de cumin, de daucus (carotte), d'estragon, d'eucalyptus, de géranium, de girofle, d'hysope, de lavande, de linaloe, de marjolaine, de matricaire, de menthe (anglaise et américaine), de myrthe, de néroli, de patchouli, de petit grain, de romarin, de rose, de rue, de santal, de sarriette, de sauge, de tanaisie, de thym, de verveine et de vetiver ; dans la seconde catégorie les essences d'élémi, de galbanum, d'opoponax, de tacamahaga et d'encens. Les essences de la troisième catégorie qui sont retirées des végétaux croissant sous nos latitudes sont remarquables en ce qu'elles diffèrent d'une façon très notable des essences que fournissent ces mêmes végétaux cultivés dans le sud de la France ou dans les pays étrangers. Elles mettent en évidence l'influence considérable qu'exercent sur l'arome des huiles essentielles, le terrain, les conditions climatériques et le mode de culture. L'essence de menthe notamment, extraite de pieds de menthe de Mitcham, cultivés dans la vallée de Chevreuse diffère sensiblement de celle obtenue à Mitcham même sous le ciel brumeux de cette région.

Les produits de la quatrième catégorie comprennent, comme nous l'avons vu plus haut l'anéthol $C^{10}H^{12}O$ extrait de l'essence d'anis de Russie, l'aldéhyde cinnamique $C^6H^5 - CH = CH - CHO$ extrait de la cannelle, l'aldéhyde cuminique $C^6H^4\langle{}^{C^3H^7}_{COOH}$ extrait de l'essence de cumin, l'aldéhyde benzoïque $C^6H^5 - CHO$ extrait de l'essence d'amandes amères, le citral $C^{10}H^{10}$ extrait de l'essence de verveine, la carvone extraite de l'essence de carvi, la pulégone extraite de l'essence de menthe Pouliot, la thuyone extraite de l'essence d'absinthe, la fenone extraite de l'essence de fenouil, l'apiol $C^{12}H^{14}O^4$ extrait de l'essence de persil, le santalol extrait de l'essence de santal, le linalol extrait de l'essence de linaloë, la méthylnonylcétone $CH^3 - CO - C^9H^{19}$ extraite de l'essence de rue, le menthol $C^{10}H^{19}OH$ extrait de l'essence de menthe du Japon, le safrol $C^{10}H^{10}O^2$ extrait de l'essence de camphre brune, l'eugénol $C^{10}H^{12}O^2$ extrait de l'essence de girofle, le géraniol extrait de l'essence de géranium, le carvacrol $C^{10}H^{14}O$ extrait de l'essence d'origan et le thymol $C^{10}H^{14}O$ extrait de l'essence d'ajowan.

Enfin dans la cinquième catégorie se rangent les « parfums purs » de violette, de jasmin, de cassie, d'oranger, de rose et de tubéreuse. Ces produits sont de véritables huiles essentielles solubles dans l'alcool contenant 100 $^0/_0$ de parfums et débarassées de toutes impuretés. Ils sont appelés à jouer un rôle important dans l'industrie de la parfumerie en supprimant pour la fabrication des extraits l'emploi des pommades et des paraffines parfumées et par suite les batteuses à l'alcool, les machines à frapper, les filtres-presses, etc. Ils sont obtenus par des procédés perfectionnés d'extraction des essences au moyen des dissolvants à point d'ébullition peu élevé.

Les produits de la maison Pillet et D'Enfert ont été à maintes reprises récompensés aux Expositions. Ils ont obtenu notamment une médaille de bronze (Paris, 1867 et 1878 et Vienne, 1873), une médaille de mérite (Londres, 1862), une médaille d'argent (Paris, 1900, classe 90, Parfumerie) et deux médailles d'or (Paris, 1900, classe 61, Distillerie, et classe 87, Arts chimiques). M. Pillet a reçu d'autre part en juin 1900, un prix de 2 000 francs de la Société d'Encouragement pour l'Industrie nationale pour son magistral travail sur les « Huiles Essentielles et leurs principaux constituants » publié en collaboration avec MM. Charabot et Dupont. Il a publié en outre, en 1899, en collaboration avec M. Charabot, trois études extrêmement intéressantes sur

les essences de néroli, de petit grain et de cerfeuil, et deux études sur les essences de verveine d'Espagne et de lavande de Paris.

La maison *L. T. Piver* (10, Boulevard de Strasbourg, Paris) exposait du salicylate de méthyle (Wintergreen), de l'aldéhyde benzoïque, de l'aldéhyde cinnamique, de l'aldéhyde salicylique, du benzoate de méthyle, de l'acétate de benzyle, de l'alcool benzylique, de l'essence d'iris liquide, de l'essence de rose sans stéaroptène, de l'essence de néroli, de l'essence d'Ylang-Ylang, de l'essence de jasmin et de l'essence de muguet, etc. Cette maison, fondée en 1774, était établie primitivement 163, Rue Saint-Martin. Dirigée de 1844 à 1880 par M. Alphonse Piver, elle a été reprise en 1880 par MM. Piver fils et Nocard frères, auxquels sont venus se joindre, depuis peu, MM. J. Rouché et Paul Nocard.

Elle possède actuellement une grande usine à Aubervilliers (Seine) munie d'un matériel des plus perfectionnés pour la fabrication des savons de toilette et de tous les articles de parfumerie et d'une annexe pour le traitement des racines d'iris par les dissolvants volatils ; un atelier de manipulation d'essences et un laboratoire pour l'analyse des matières premières et la recherche de corps odorants nouveaux à Paris, 10, Boulevard de Strasbourg, et une fabrique pour l'enfleurage, la distillation des plantes du pays et l'extraction des parfums des fleurs par les dissolvants volatils, à Grasse (Alpes-Maritimes).

Elle a obtenu de très nombreuses récompenses aux expositions, parmi lesquelles nous citerons : une première médaille (Bruxelles, 1897, et un grand prix, Paris, 1889. En outre, M. Alphonse Piver était officier de la légion d'honneur depuis 1878 et membre du jury aux Expositions de Paris 1867, de Paris, 1878.

La maison *Raphael Carbonel* (Vallauris, Alpes-Maritimes) exposait des essences de néroli, de petit grain, de menthe, de lavande et de géranium, des eaux de roses et de fleurs d'oranger et de l'huile d'amandes douces. Cette maison avait obtenu une médaille de bronze à l'Exposition Universelle de Paris, de 1889.

La maison *Robertet et Cie Espinasse et Pichelin Successeurs* (Grasse, Alpes-Maritimes) exposait des essences parfumées diverses et des parfums préparés pour la savonnerie, la confiserie et la distillerie.

La maison *Roure-Bertrand fils*, à Grasse (Alpes-Maritimes), exposait des huiles essentielles accompagnées de leurs principes constitutifs isolés à l'état de pureté, des infusions, des extraits aux fleurs, des pommades, neutralines, huiles et poudres parfumées, enfin des parfums extraits au moyen de dissolvants volatils. C'est sur ces derniers produits qu'il sera particulièrement intéressant d'insister. Cette maison fut fondée en 1820.

Dès 1870, Louis Roure, chef de la maison Roure-Bertrand fils, avait compris tout l'intérêt que présentait le problème consistant à capter, de la façon la plus délicate, les parfums des fleurs, à mettre ces parfums sous la forme la plus commode, c'est-à-dire à préparer des produits solubles dans l'alcool, exempts de tout véhicule inutile, possédant à la fois une grande puissance odorante et une finesse exquise. Il s'y adonna avec ardeur et, en 1873, les *essences concrètes* faisaient leur apparition à l'Exposition de Vienne où elles attiraient tout spécialement l'attention du jury, marquant le commencement d'une ère nouvelle dans l'Industrie des Parfums. Le *Moniteur Scientifique*, jugeant de l'importance de cette innovation en rendait compte à ses lecteurs dans son numéro de septembre 1875.

Les chefs actuels de la maison Roure-Bertrand fils ont persévéré dans la voie que leur père avait ouverte en étudiant méthodiquement la méthode de Robiquet basée sur l'emploi des dissolvants volatils. Ils ont pu arriver ainsi à obtenir les parfums avec toute leur finesse et toute leur puissance. Ces parfums ont été exposés sous le nom d'*essences solides*. Certaines fleurs ou plantes aromatiques qui, auparavant n'avaient pas d'emploi pratique, ont pu être traitées dans les appareils de MM. Roure-Bertrand fils, et ont fourni d'intéressantes essences solides. Nous citerons, dans cet ordre d'idées : les essences solides de mimosa, de foin, de narcisse, de jacinthe, etc.

Les essences solides présentent, au point de vue de leur dissolution dans l'alcool, quelques difficultés pratiques. Pour aplanir ces difficultés, MM. Roure-Bertrand fils ont préparé des *produits entièrement solubles dans l'alcool*, qu'ils nomment *essences liquides*. Le pouvoir odorant de ces essences est, à poids égal, exactement le même que celui des essences solides.

Enfin la même maison a exposé, sous le nom d'*essences absolues*, des produits tout à fait nouveaux, les principes odorants de chaque fleur isolés à l'état de pureté parfaite, de finesse incomparable.

Nous pouvons ajouter que ces produits n'ont pas été créés uniquement pour illustrer une vitrine pendant la durée de l'Exposition. Ils se sont aussitôt recommandés à l'attention générale dans le monde de la parfumerie et leur succès ne paraît laisser aucun doute, car la maison Roure-Bertrand fils a dû affecter une usine nouvellement construite à cette fabrication. L'accueil favorable que les essences liquides et absolues ont reçu de toute part, a encouragé les auteurs du procédé à persévérer dans leurs recherches. Leur méthode d'emploi de dissolvants combinés pour isoler, à l'exclusion de toute substance étrangère, et à plus forte raison de tout véhicule,

les matières odorantes, a été généralisée et étendue avec succès à la préparation des *essences absolues d'iris, de styrax, de baume du Pérou, d'opoponax.*

La maison Roure-Bertrand fils n'a point borné ses efforts à ces heureuses tentatives industrielles. Elle a voulu contribuer, dans l'intérêt général, à la prospérité et au bon renom de l'une de nos industries nationales.

Elle a pris l'initiative d'organiser des missions chargées de rassembler des documents devant servir de base à des entreprises commerciales et à des études scientifiques. Ces documents sont publiés dans le *Bulletin scientifique et industriel de la maison Roure-Bertrand fils*, qui paraît deux fois par an, en français, en allemand et en anglais. Il s'agit là d'une publication richement illustrée qui a le grand mérite de rester sur le terrain purement scientifique et technique, sans réserver la moindre place aux manœuvres commerciales.

On y trouve exposés, dans la première partie, des travaux scientifiques effectués au laboratoire de la maison, dans la seconde partie, des comptes rendus de missions, une revue des cultures et des récoltes florales, des notes sur les perfectionnements apportés aux procédés de fabrication, enfin la troisième partie est consacrée à l'analyse des travaux relatifs aux parfums et aux huiles essentielles.

Les travaux effectués au laboratoire de MM. Roure-Bertrand fils sont relatifs à l'évolution des composés odorants. Dans le but de donner à ces recherches une extension suffisante, des terrains avoisinant l'usine ont été affectés à l'établissement de champs d'expériences destinés à fournir au laboratoire de recherches des matériaux de travail, et à corroborer par la pratique culturale, les résultats théoriques qui y sont obtenus.

Tels sont, dans leurs grandes lignes, les tentatives faites et les résultats obtenus par la maison Roure-Bertrand fils.

La maison Roure-Bertrand a obtenu de très nombreuses récompenses aux Expositions. Nous citerons notamment : deux médailles d'or (Amsterdam, 1883 ; Anvers, 1885) et une médaille de mérite (Vienne, 1873). En outre, M. Roure était membre du jury aux Expositions de Barcelone, 1888, et de Paris, 1889. Il est chevalier de la Légion d'Honneur et a obtenu du jury compétent un grand prix à l'Exposition Universelle de 1900.

Mme la *Vicomtesse de Savigny de Moncorps* (6, Avenue de l'Alma, Paris) exposait des matières premières pour parfumeries, des pommades au jasmin, à la jonquille et à la tubéreuse, des huiles parfumées et des essences diverses provenant de son usine de Neissons près Seillans (Var). C'est en 1883 que Mme la Vicomtesse de Savigny de Moncorps (née de Villerslafaye) a jeté les premiers fondements de cette usine qui devait en quelques années faire recouvrer sa prospérité à une contrée à peu près ruinée. A cette époque, la campagne, s'étendant au pied des derniers contreforts du Mont Lachen et dominant la plaine vallonneuse qui sépare les Alpes de l'Esterel, présentait un aspect morne et désolé. Frappés par la maladie, les oliviers, qui naguère ornaient cette contrée avaient peu à peu disparu et il ne restait plus qu'un sol aride et caillouteux paraissant impropre à toute culture. C'est alors que Mme la Vicomtesse de Savigny de Moncorps eut l'heureuse idée de faire arracher dans son domaine de Neissons, près Seillans, les vieilles souches d'oliviers devenues stériles, de faire labourer le sol, et de canaliser le torrent de Neissans, de façon à pouvoir en utiliser les eaux pour l'irrigation de sa propriété. Puis, ces travaux préparatoires accomplis, elle entreprit la culture industrielle des fleurs à parfums et fit en même temps installer une usine pour l'extraction des essences et la fabrication des matières premières destinées à la parfumerie. Cette usine, située à 640 mètres d'altitude et à laquelle le Neissons fournit la force motrice, s'occupe spécialement de la fabrication des parfums obtenus par « enfleurage » (essences de jasmin, de jonquille et de tubéreuse), et de celle des parfums obtenus par « infusion » (extraits de violette, de rose et de fleur d'oranger. Grâce à la pureté et à l'odeur remarquablement suave de ces produits, cette usine a rapidement acquis une très grande renommée. Et actuellement la plupart des grands parfumeurs témoignent aux produits de Mme la Vicomtesse de Savigny de Moncorps une préférence marquée et justement méritée. Aussi le jury de l'Exposition de 1900 a-t-il fait œuvre de justice en accordant à Mme la Vicomtesse de Savigny de Moncorps une récompense méritée qui s'ajoute aux nombreuses médailles d'or, objet d'art du ministère de l'agriculture, mérite agricole en 1897 pour ses travaux d'irrigations et de plantations.

L'exposition de la *Société Anonyme des parfums du Littoral*, Fréjus (Var), renfermait une intéressante collection de matières premières de parfumeries parmi lesquelles nous citerons le « citrol », citron soluble, le rosénol, l'eucalyptol, le menthol et l'essence concrète de violette. L'échantillon de ce dernier produit se présentait sous forme d'un gros bloc d'aspect cireux, d'une valeur supérieure à 20 000 francs.

Cette société, fondée il y a trois ans, possède une usine de 5 000 mètres carrés de superficie à Fréjus et deux succursales ; l'une à Paris et l'autre à New-York. Elle s'occupe de la fabrication des essences concrètes ; sortes de cires naturelles, douées d'une odeur intense et des parfums synthétiques (thymol, eucalyptol, coumarine, vanilline, etc.). Elle utilise avec succès dans cer-

taines de ces fabrications l'ozone produit à l'aide de puissants appareils construits d'après les données de M. le Dr M. Otto.

La maison *Tombarel frères* (Grasse, Alpes-Maritimes) exposait des pommades et des huiles parfumées, des essences volatiles et concrètes et des extraits aux fleurs.

La maison *Warrick frères* (Grasse, Alpes-Maritimes) exposait des huiles essentielles, des essences concrètes, des pommades et des huiles parfumées aux fleurs, des eaux de roses et de fleurs d'oranger et de l'huile d'amandes douces. Cette maison possède des succursales à New-York, à Londres et à Paris. Elle a obtenu une médaille d'argent à l'Exposition Universelle de 1900.

Colonies françaises

1° Algérie. — La maison *Chiris* dont nous avons déjà parlé plus haut exposait des matières premières de parfumerie produites dans son domaine Sainte-Marguerite, à Boufarik; la maison *Gallin Martel*, à Damrémont par Philippeville (Constantine), exposait des essences de plantes aromatiques ; la maison *Jean-Louis Nègre*, à Saint-Joseph, commune mixte des Beni-Salah (Constantine) exposait des essences diverses et de l'eau de fleurs d'orangers; la maison *A. Henri Temsit*, 16, rue Bruce, Alger, exposait de l'eau de fleurs d'oranger ; la maison *E. Thomas*, à Azazga (Alger), des huiles et des essences aromatiques; la maison *Edouard Jaubert*, Inkermann (Oran), des parfums divers; la maison *Paul Monnay*, à Inkermann (Oran), exposait des essences de thym, de rue, de sabine, d'eucalyptus, de menthe, d'aspic, de genièvre, de girofle et de géranium, de l'extrait d'absinthe et de l'essence de Portugal ; les maisons *Henri Durand*, à Chebli (Alger), *Jules Gallet*, à Chebli (Alger) et *Hippolyte Picinbono*, à Rovigo (Alger), des essences de géranium.

2° Congo français. — La maison *Joseph Bacri* (178, rue de Rivoli, Paris) exposait des essences congolaises diverses.

3° Guadeloupe. — La maison *Emile Godon*, de Pointe à Pitre, exposait de l'eau de fleurs d'oranger ; la maison *Charles Satis*, à la Basse Terre, des essences diverses.

4° Martinique. — Le *Comité Local de Saint-Pierre* exposait des essences diverses.

5° Nouvelle-Calédonie et dépendances. — L'*Administration Pénitentiaire de la Nouvelle-Calédonie* exposait du vétiver et de l'essence de niaouli ; la maison *Hennequin et Cie*, à Bourail, des essences diverses.

6° Réunion. — La maison *Daniel Bourette*, à Saint-Paul, exposait de l'essence d'Ylang-ylang ; la maison *Jules Bruniquet*, à Saint-Denis, du vétiver ; les maisons *Alfred Aubry*, à Saint-Louis, *Colson et Cie*, à Saint-Denis ; *Isautier et Cie*, à Saint-Pierre, et *Leyritz*, à Saint-Denis, des essences diverses.

7° Tunisie. — La *Chambre de Commerce française de Tunis* (2, Rue d'Italie, Tunis) exposait des essences de géranium et de romarin ; la *Chambre mixte de Commerce et d'Agriculture du Sud de la Tunisie*, à Sfax, des essences de rose et de jasmin ; *Fortuné d'Elie Habib*, à Sousse, de l'eau de fleurs d'oranger, et *Baptiste Jacquemart*, à Sfax, de l'essence de rose et de l'eau de rose.

Sections Etrangères

1° Allemagne

Aucun pays n'est favorisé comme le littoral méditerranéen au point de vue de l'abondance et de la variété des parfums naturels, aussi, ne trouvons-nous à l'étranger que des spécialités locales, comme les essences de roses, en Bulgarie, de camphre, au Japon, d'aurantiacées, en Sicile, d'anis, en Russie, de badiane, en Indo-Chine, etc.

Une seule nation, l'Allemagne, a su détourner, à son profit, une grosse partie de l'industrie et du commerce des parfums naturels, et plus spécialement des huiles essentielles.

D'ailleurs, depuis longtemps, la préparation des huiles essentielles était pratiquée en Allemagne, sinon sur une grande échelle, du moins dans de nombreuses officines de pharmaciens, où l'on avait surtout en vue l'obtention des eaux distillées. On conçoit que les procédés de préparation, longuement expérimentés dans les laboratoires de ces chimistes, soient parvenus peu à peu à s'améliorer, de façon à rendre possible l'application industrielle; au surplus, on ne se borna pas seulement à traiter les plantes odorantes du pays, comme la menthe poivrée, le fenouil, le cumin, on commença de bonne heure à importer également les drogues exotiques pour les utiliser dans ce but; puis, brusquement, survinrent les importantes découvertes du milieu du xixe siècle, qui influèrent tellement sur cette vieille et routinière industrie qu'en très peu de temps, par la simple transformation de l'outillage, par la substitution d'appareils compliqués aux anciens

alambics, un grand nombre de petites fabriques et de stations d'extraction d'huiles essentielles devinrent des usines modèles et des centres industriels.

Toutefois, cette industrie était encore limitée; elle ne pouvait s'appliquer aux matières premières comme la rose, qui doit être traitée sur place, c'est alors que furent entreprises certaines cultures, dont le succès dépassa quelquefois tout ce qu'on pouvait espérer.

Malgré tout, restaient encore les plantes du littoral méditerranéen, dont la culture ne pouvait réussir en Allemagne et dont les parfums donnaient lieu en France à une industrie florissante; on résolut alors d'étudier de près la composition des essences concrètes de Grasse, de façon à pouvoir réaliser de toutes pièces un parfum qui pût soutenir la concurrence avec le parfum naturel.

Telle est la situation colossale de l'industrie allemande. L'étude des produits exposés dans la section VII de l'industrie chimique allemande nous permettra d'envisager nettement cette situation et elle nous montrera combien notre industrie des parfums naturels peut, grâce à l'impulsion reçue en ces dernières années, soutenir encore la lutte et conserver sa suprématie.

La maison *Heinrich Haensel* (Pirna-sur-Elbe, Saxe) exposait une magnifique collection d'essences naturelles et d'essences naturelles déterpénées, ainsi que de nombreuses spécialités obtenues à partir de ces essences. Cette maison, fondée en 1841 s'est occupée au début exclusivement d'entreprises commerciales et ce n'est qu'en 1860, vingt et un ans après sa fondation, qu'elle a abordé la fabrication. Elle exploite actuellement une usine à Pirna-sur-Elbe, construite en 1867 et considérablement agrandie en 1889 et une succursale à Aussig, fondée en 1899. Le personnel de ces usines se compose de M. Gustav Heinrich Haensel Kommerzienrath propriétaire, d'un directeur, de deux chimistes, de vingt-deux employés de bureau et de trente ouvriers. Leur force motrice comprend trois chaudières à vapeur de 410 mètres carrés de surface de chauffe et deux machines à vapeur de 82 chevaux. La fabrication principale de la maison Heinrich Haensel est celle des essences déterpénées, concentrées, solubles. Cette fabrication, entreprise par elle en 1872, a pris, à partir de l'année 1875, une extension qui devient de jour en jour plus considérable. Elle consiste à extraire, par un procédé spécial breveté par la maison, les divers terpènes contenues dans les huiles essentielles naturelles. Ces terpènes sont inodores, insolubles dans l'alcool dilué, facilement oxydables et leur influence est absolument négative sur la valeur des essences. Leur élimination conduit à des produits concentrés, qui réunissent sous un petit volume les éléments utiles de ces essences, qui sont entièrement solubles dans l'alcool dilué et qui résistent à l'action de l'oxygène de l'air. Ils renferment tous de l'oxygène combiné et l'on peut préjuger que c'est à la présence de cet élément qu'ils sont redevables de leur arome.

Voici la liste des diverses essences déterpénées que fabrique actuellement la maison Heinrich Haensel.

1° Essences déterpénées simples.

Nom de l'essence	Observations
Absinthe déterpénée.	Cette essence est d'une concentration triple de celle de l'essence ordinaire et 10 à 12 grammes suffisent pour aromatiser 100 litres de liqueur ou d'eau-de-vie. Son poids spécifique à 15° est de 0,9220 alors que celle des terpènes qui l'accompagnent dans l'essence ordinaire est de 0,8314 et que celle de cette essence est de 0,9455. La faiblesse de cette densité provient de ce que l'essence d'absinthe contient à côté des terpènes jusqu'à 18 °/₀ de produits résineux qui ne se retrouvent pas dans l'essence déterpénée.
Aneth déterpénée	Cette essence est d'une force trois fois supérieure à celle de l'essence d'aneth ordinaire. 12 grammes à 15 grammes de cette essence suffisent à aromatiser 100 litres d'eau-de-vie ou de liqueur.
Angélique déterpénée.	Cette essence est d'une force trente fois supérieure à celle de l'essence ordinaire et un demi gramme à 1 gramme suffisent pour aromatiser 100 litres d'eau-de-vie ou de liqueur. Ses propriétés physiques diffèrent sensiblement de celles de l'essence ordinaire ainsi que le montre l'examen des poids spécifiques et des pouvoirs rotatoires de ces essences. Poids spécifique à 15°,5 C — Rotation Tube de 100 mm. Essence déterpénée de H. Haensel . . . . 0,9514 — 3°,48' » ordinaire anglaise. . . . . . . 0,8935 + 15°,12' » ordinaire allemande . . . . . . 0,9001 + 17°,2'
Anis déterpénée.	Cette essence d'un arome extrêmement agréable est d'une force double de celle de l'essence ordinaire. 12 à 15 grammes suffisent pour aromatiser 100 litres d'eau-de-vie ou de liqueur.

Nom de l'essence	Observations

Badiane (Anis étoilé) déterpénée. — Cette essence d'une force double de celle de l'essence ordinaire renferme la totalité des éléments oxygénés de cette essence. Son poids spécifique est 0,9905 à 15°. 10 à 15 grammes suffisent pour aromatiser 100 litres de liqueur ou d'eau-de-vie.

Bay déterpénée. — Cette essence extraite des feuilles du « pimenta acris » et déterpenée par le procédé Haensel est d'une force quatre fois supérieure à celle de l'essence ordinaire. Son poids spécifique est 1,045 à 15° C., sa polarisation au tube de 100 millimètres à 20° C. de 0°,98, son indice de réfraction à 20° C., 1,5240. Elle est soluble dans 5 parties d'alcool à 60°. Elle est utilisée en parfumerie.

Bergamotte déterpénée. — Cette essence est d'une force 2 fois et demie supérieure à celle de l'essence ordinaire et 10 à 15 grammes suffisent pour aromatiser 100 litres de liqueur. Ses propriétés physiques diffèrent sensiblement de celles de l'essence ordinaire ainsi que le montre l'examen des densités et des pouvoirs rotatoires.

	Essence de bergamotte	Essence déterpénée	Terpènes isolés
Poids spécifique à 15° C.	0,8828	0,8848	0,8482
Polarisations à 20° C. tube de 20 mm.	+ 7°,10	— 8°,81	+ 63°,16

L'essence déterpenée de bergamotte se fait remarquer par sa grande solubilité. 1 volume de cette essence est soluble dans 24 volumes d'alcool à 57°, dans 5,9 volumes d'alcool à 60° et dans 2,5 volumes d'alcool à 70°.

Bigarade déterpénée (Orange amère déterpénée.) — Cette essence est d'une force 30 fois supérieure à celle de l'essence ordinaire. 1 gramme et demi à 2 grammes suffisent pour aromatiser 100 litres de liqueur ou d'eau-de-vie. Son poids spécifique est de 0,895 à 14° et sa réfraction optique de + 13,2.

Calamus déterpénée. — Cette essence est d'une force 8 fois supérieure à celle de l'essence ordinaire et de 4 à 6 grammes suffisent pour aromatiser 100 litres de liqueur ou d'eau-de-vie. Sa nuance est brun foncée. Elle est limpide à chaud et se trouble par refroidissement. Sa densité est de 1,0092 à 18°. Elle se dissout entièrement dans 2 parties d'alcool.

Cananga déterpénée. — Cette essence est d'une force double de celle de l'essence ordinaire. On l'emploie en parfumerie.

Cannelle feuille déterpénée. — Cette essence est d'une force double de celle de l'essence ordinaire et 15 à 20 grammes suffisent pour aromatiser 100 litres de liqueur ou d'eau-de-vie. Ses propriétés physiques diffèrent sensiblement de celles de l'essence ordinaire ainsi que le montre le tableau suivant :

	Essence brute	Essence déterpénée
Poids spécifique à 15°.	1,054	1,05683
Polarisation à 20° tube de 100 mm.	+ 0°,14	— 0°,52
Solubilité 1 volume d'essence est soluble dans.	4,58 volumes	3,13 vol. d'alcool à 60°

Cardamome déterpénée. — Cette essence est d'une force double de celle de l'essence ordinaire et 10 à 12 grammes suffisent pour aromatiser 100 litres d'eau-de-vie ou de liqueur. Elle est très soluble et a une densité de 0,9485 alors que les terpènes qui l'accompagnaient avaient une densité de 0,8501 (à 14°C.).

Carvi déterpénée — Cette essence que Heinrich Haensel a été le premier à préparer en 1876, ouvrant ainsi la voie à la production si intéressante des essences déterpénées en général, a une force deux fois et demie supérieure à celle de l'essence ordinaire. Elle se présente sous forme d'un liquide à peu près incolore, d'un arome extraordinairement fin et caractéristique. Son poids spécifique est de 0,9634 à 15°5 et sa déviation optique de + 58°2'. Elle commence à bouillir à 224° et distille complètement à 224°-225. Ces chiffres démontrent que les terpènes sont absolument éliminés de l'essence. Pour établir que de fait on se trouve véritablement en présence du Carvone pur (Carvol) Heinrich Haensel en a préparé le sulfhydrate et l'oxime. La première de ces combinaisons présente à l'analyse la formule $C^{10}H^{14}\langle^{OH}_{SH}$. Elle fond à 184° et cristallise à 187°. La seconde, le carvoxime $C^{10}H^{14}AzOH$, combinaison identique au nitrosolimonène, fond à 72°5. Ces résultats permettent d'affirmer qu'on se trouve bien en présence du carvol. En ce qui concerne maintenant les terpènes éliminés leurs cons-

Nom de l'essence	Observations
	tantes physiques diffèrent sensiblement de celles de l'essence ordinaire et de celles de l'essence déterpénée ainsi qu'en fait foi le tableau suivant :

	Essence déterpénée de carvi	Essence de carvi ordinaire	Terpènes
Poids spécifique	0,9634	0,911	0,849
Déviation optique.	+ 58°,2	+ 80°	+ 105°,5

Le principal composant de ces terpènes est le limonène.

Nom de l'essence	Observations
Cassie de Chine déterpénée.	Cette essence est d'une force double de celle de l'essence ordinaire. Sa densité est de 1,0525 à 22°C.
Céleri (de graine) déterpénée.	Cette essence est d'une force 8 fois supérieure à celle de l'essence ordinaire et 10 à 12 grammes suffisent pour aromatiser 100 litres de liqueur ou d'eau-de-vie. Ses constantes physiques comparées à celles des terpènes qui l'accompagnent dans l'essence ordinaire sont les suivantes :

	Essence déterpéné de céleri	Terpènes de l'essence de céleri
Poids spécifique à 15°.	0,9288	0,8371
Polarisation tube de 100 mm. à 20°. .	+ 26°,27	+ 94°,87
Indice de réfraction à 20°	1,5012	1,4739

Nom de l'essence	Observations
Citron déterpénée.	Cette essence est d'une force 30 fois supérieure à celle de l'essence ordinaire et 1 gramme et demi à 2 grammes suffisent pour aromatiser 100 litres de liqueur ou d'eau-de-vie. Elle est entièrement soluble dans 25 parties d'alcool à 70°. Sa polarisation à 20° (tube de 100 millimètres) varie entre — 7°82 et — 8°03. 50 grammes de cette essence dissous dans 800 grammes d'alcool à 90° et 150 grammes d'eau permettent d'aromatiser 300 kilogrammes de sirop.
Citronelle déterpénée.	Cette essence est d'une force double de celle de l'essence ordinaire. Elle représente les 80 centièmes de l'essence ordinaire et se présente sous forme d'un liquide incolore à odeur rappellant légèrement celle de la rose. Elle est soluble dans 3 parties d'alcool à 70°. Son poids spécifique est de 0,9139 à 15° alors que celui des terpènes qui l'accompagnaient est seulement de 0,8383.
Coriandre déterpénée.	Cette essence est d'une force quadruple de celle de l'essence ordinaire et 6 à 8 grammes suffisent pour aromatiser 100 litres de liqueur ou d'eau-de-vie. Cette essence est soluble dans 6 parties d'alcool à 50°. Ses constantes physiques comparées à celles de l'essence ordinaire sont les suivantes :

	Essence de coriandre	Essence déterpénée de coriandre	Terpènes isolés
Poids spécifique à 15°. . . .	0,8751	0,8805	0,8558
Polarisation tube de 100 mm. à 20°	+ 10,17	+ 8,95	
1 volume d'essence nécessite pour se dissoudre	60 volumes 37 1/2 vol.	6 volumes (d'alcool à 50° 4,6 » (d'alcool à 60°)	

Nom de l'essence	Observations
Cubèbe déterpénée.	Cette essence est d'une force double de celle de l'essence ordinaire. Ses constantes physiques comparées à celles de l'essence ordinaire et des terpènes qui l'accompagnent dans cette essence sont :

	Essence déterpénée de Cubèbe I	Essence déterpénée de Cubèbe II	Essence de Cubèbe	Terpènes de l'essence de Cubèbe
Poids spécifique à 15°. . .	0,94095	0,9428	0,9583	0,8662
Polarisation à 20° C tube de 100 millimètres	— 10°,06	— 10°,05	— 10°,25	— 15°,45
Indice de réfraction à 20° C	1,4981	1,4981	1,4961	1,4776

Nom de l'essence	Observations
Cumin déterpénée.	Cette essence est d'une force quadruple de celle de l'essence ordinaire et 10 à 12 grammes suffisent pour aromatiser 100 litres de liqueur ou d'eau-de-vie. Elle a un poids spécifique de 0,9782 à 15° alors que les terpènes qui l'accompagnent dans l'essence dans la proportion de 57,5 % ont un poids spécifique de 0,868 à la même température.
Curcuma déterpénée.	Cette essence est d'une force double de celle de l'essence ordinaire.

Nom de l'essence	Observations
Fenouil déterpénée.	Cette essence est d'une force double de celle de l'essence ordinaire et 12 à 15 grammes suffisent pour aromatiser 100 litres de liqueur ou d'eau-de-vie. Elle est très soluble dans l'alcool et se solidifie vers 8° environ. Ses constantes physiques comparées à celles des terpènes qui l'accompagnent sont :

	Essence déterpénée de Fenouil	Terpènes
Poids spécifique à 15°	0,9831	0,8520
Polarisation à 20°, tube de 100 mm.	+ 12,98	+ 37,71

Nom de l'essence	Observations
Baies de Genièvre déterpénée.	Cette essence est vingt fois plus forte que l'essence ordinaire et 5 à 6 grammes suffisent pour aromatiser 100 litres de liqueur ou d'eau-de-vie.
Géranium déterpénée.	Cette essence a une force double de celle de l'essence ordinaire. Son poids spécifique est de 0,8975, celui des terpènes isolés de 0,860.
Gingembre déterpénée.	Cette essence est d'une force quadruple de celle de l'essence ordinaire et possède une belle couleur brune claire. Elle est très soluble. Sa densité est de 0,9117 à 15° son indice de polarisation — 11°34' à 20° (tube de 100 millimètres). 10 à 15 grammes de cette essence suffisent à aromatiser 100 litres de liqueur ou d'eau-de-vie.
Girofle déterpénée.	Cette essence est d'une force double de celle de l'essence ordinaire et 20 à 25 grammes suffisent à aromatiser 100 litres de liqueur ou d'eau-de-vie. Elle se présente sous forme d'un liquide jaunâtre à odeur forte et agréable d'Eugénol. Sa teneur en Eugénol est de 96 °/₀. Une comparaison de ses propriétés avec celles de l'Eugénol a donné les résultats suivants :

	Essence déterpénée de Girofle	Eugénol
Poids spécifique à 15°	1,067	1,072
Nuance en couche mince	Jaune foncé	Incolore tirant sur le jaunâtre
Parfums et saveur.	Intense de Girofle	Faible de Girofle
Solution dans Na^2CO^3	Trouble	Claire
Agitation avec eau de chaux . . .	Precipité en flocons blancs	Précipité en flocons blancs
Solution alcoolique + chlorure de fer	Nuance bleue passant du vert au jaune	
Agitation dans l'eau chaude . . .	Réaction neutre. La liqueur filtrée vire au vert-gris par addition de chlorure de fer	
Solution dans une partie d'alcool et 2 d'eau	Claire	Claire
Polarisation à 20°.	— 0,13	± 0
10 cmc. se dissolvent dans. . . .	52,41 ccm.	50,07 ccm. (d'alcool à 50°)

Nom de l'essence	Observations
Hysope déterpénée.	Cette essence est d'une force double de celle de l'essence ordinaire.
Laurier déterpénée.	Cette essence est d'une force quadruple de celle de l'essence ordinaire. Sa densité à 15° est de 0,937 — celles des terpènes isolés est de 0,857.
Lavande déterpénée.	Cette essence est 2 fois et demie plus forte que l'essence ordinaire. Elle se présente sous forme d'un liquide incolore très limpide, d'odeur forte et suave. Elle renferme 32 à 36 °/₀ de linalool combiné (avec l'acide acétique et l'acide valérianique) et 20 à 25 °/₀ de linalool $C^{10}H^{17}OH$ libre. Son poids spécifique à 15°5 est de 0,8967 et sa rotation spécifique (tube de 100 millimètres) — 3°,6. Elle est soluble dans les proportions suivantes dans l'alcool. 1 partie d'essence est soluble dans 0,6 partie d'alcool à 80°, dans 1,0 partie d'alcool à 70° et dans 3,7 parties d'alcool à 60°.
Lemongrass déterpénée.	Cette essence est d'une force double de celle de l'essence ordinaire. Elle est formée presque exclusivement de citral $C^9H^{15}CHO$.
Limette des Indes Occidentales déterpénée.	Cette essence est vingt fois plus forte que l'essence ordinaire. Elle est vendue en deux qualités : « La marque D obtenue par déterpénation de l'essence déterpénée de limettes est de nature filante, de nuance vert pâle. Elle a un poids spécifique de 0,9165 et un indice de polarisation + 1°1. La marque H obtenue en exprimant à la main l'écorce râpée des fruits de limettes et déterpénant l'essence ainsi obtenue a, par contre, l'aspect d'un liquide jaune citron, assez fluide, de poids spécifique à 15° 0,8905 et d'indice de polarisation — 8°4 (tube de 100 millimètres). L'odeur de

Nom de l'essence	Observations
	ces deux essences est très différente. La marque H rappelle l'essence de citron par son odeur. On pourrait les employer dans la fabrication des limonades; 1 gramme et demi à 2 grammes suffisent pour aromatiser 100 litres de liqueur.
Macis déterpénée	Cette essence est quatre fois plus forte que l'essence ordinaire et 10 à 12 grammes suffisent pour aromatiser 100 litres de liqueur ou d'eau-de-vie.
Menthe crépue déterpénée.	Cette essence est d'une force double de celle de l'essence ordinaire et 9 à 10 grammes suffisent pour aromatiser 100 litres de liqueur ou d'eau-de-vie. Son poids spécifique est de 0,958 à 15°. Celui des terpènes isolés est de 0,8577.
Menthe poivrée Mitcham déterpénée.	Cette essence est d'une force double de celle de l'essence ordinaire et 10 à 15 grammes suffisent pour aromatiser 100 litres de liqueur ou d'eau-de-vie. Elle se dissout dans 10,5 volumes d'alcool à 60° et dans 20 volumes d'alcool à 50°. Son indice de polarisation est de — 27°49 à 18° (tube de 100 millimètres).
Menthe poivrée américaine déterpénée.	Cette essence est d'une force double de celle de l'essence ordinaire et 10 à 15 grammes suffisent pour aromatiser 100 litres de liqueur ou d'eau-de-vie.
Menthe poivrée du Japon déterpénée.	Cette essence est d'une force double de celle de l'essence ordinaire et 10 à 15 grammes suffisent pour aromatiser 100 litres de liqueur ou d'eau-de-vie. Son poids spécifique est 0,905.
Noix muscade déterpénée.	Cette essence est très concentrée. Elle est de nuance brun clair — de parfum et de goût très intenses et de densité 1,0895 à 17° C.
Orange déterpénée.	Cette essence est 40 fois plus forte que l'essence ordinaire et 1 gramme et demi à 2 grammes suffisent pour aromatiser 100 litres de liqueur ou d'eau de-vie. Son poids spécifique est de 0,898, son pouvoir rotatoire + 10°30'. Elle se recommande pour la fabrication de limonades.
Orangette déterpénée.	Cette essence est 6 fois plus concentrée que l'essence ordinaire. Elle se recommande pour la fabrication de produits dans lesquels on désire atténuer le parfum de l'essence d'orange. Son poids spécifique est 0,910, son pouvoir rotatoire + 6°27'.
Petitgrains déterpénée.	Cette essence est d'une force double de celle de l'essence naturelle. Ses constantes physiques comparées à celles des terpènes qui l'accompagnent dans l'essence ordinaire et à celles de cette essence sont les suivantes :

	Essence déterpénée de Petit Grain	Essence de Petit Grain	Terpènes de l'Essence de Petit Grain
Poids spécifique à 15° . . .	0,8970	0,8920	0,8248
Polarisation 100 mm. 20° .	— 6,24	— 1,73	+ 10,05
Chiffre du réfractomètre Zeiss-Wollny	49,3	53,2	80,8
Indice de réfraction . . .	1,4584	1,4613	1,4788

Elle se dissout entièrement dans 6,17 volumes d'alcool à 60° et dans 2 volumes d'alcool à 70°.

Nom de l'essence	Observations
Piment déterpénée.	Cette essence est d'une concentration double de celle de l'essence naturelle et 20 à 25 grammes suffisent pour aromatiser 100 litres de liqueur ou d'eau-de-vie. Sa polarisation spécifique à 20° (tube de 100 millimètres) est de : — 1° alors que celle de l'essence rectifiée ordinaire est — 6° et que celle des terpènes qu'elle contient est — 46°2. Elle renferme, d'après le Dr Schweissinger, 95,8 % d'eugénol et se rapproche énormément de ce produit et de l'essence de girofle, ainsi que le montre le tableau suivant :

	Essence déterpénée de Girofle	Eugénol	Essence déterpénée de Piment
Poids spécifique	1,067	1,072	1,066
Nuance en couche mince	Jaune foncé	Incolore tirant sur le jaunâtre	Jaune foncée
Parfum et saveur	Intense de Girofle	Faible de Girofle, peu aromatique	Epicé très aromatique
Solution dans Na^2CO^3 dilué . .	Trouble	Claire	Trouble
Agitation avec eau de chaux . .	Précipité en flocons blancs		
Solution alcoolique + Fe^2Cl^6 . .	Nuance bleue passant du vert au jaune		
Agitation dans l'eau chaude . . .	Réaction neutre. La liqueur filtrée + Fe^2Cl^6 devient vert grise		
Solution 1 + 2 dans l'alcool dilué.	Claire	Claire	Claire

Nom de l'essence	Observations
Pin (Pinus silvestris) déterpénée.	Cette essence est 12 fois plus concentrée que l'essence naturelle.
Pin de montagne (Pinus pumilio) déterpénée.	Cette essence est 12 fois plus concentrée que l'essence naturelle.
Poivre déterpénée.	Cette essence est d'une concentration double de celle de l'essence ordinaire et 10 à 12 grammes suffisent à aromatiser 100 litres de liqueur ou d'eau-de-vie.
Romarin déterpénée.	Cette essence est 4 fois plus concentrée que l'essence ordinaire. Elle se présente sous forme d'un liquide très mobile, incolore, à odeur forte, agréable.
Sapin blanc (pinus picea) déterpénée.	Cette essence est 6 fois plus concentrée que l'essence ordinaire. Sa polarisation spécifique à 18°C., tube de 100 millimètres, est égale à — 10°03, sa densité à 15° est égale à 0,9341. La densité des terpènes qui l'accompagnent dans l'essence est à la même température égale à 0,8584 et celle de cette essence égale à 0,8751.
Bois de Sassafras déterpénée.	Cette essence est 2 fois plus concentrée que l'essence ordinaire.
Thym déterpénée.	Cette essence est 5 fois plus concentrée que l'essence ordinaire. Elle se présente sous forme d'un liquide incolore, très mobile, à odeur caractéristique de thym. Elle est très soluble dans l'alcool.

2° Essences déterpénées composées pour liqueurs.

Absinthe composée déterpénée.	Cette essence est 2 fois et demie plus concentrée que l'essence ordinaire. Elle est d'une innocuité parfaite. On peut préparer une excellente absinthe en additionnant un mélange de 75 litres d'alcool à 90° et de 25 litres d'eau de 150 grammes de cette essence.
Allasch déterpénée.	Cette essence est 2 fois et demie plus concentrée que l'essence ordinaire. 20 à 25 grammes suffisent pour aromatiser 100 litres de liqueur ou d'eau-de-vie.
Amer anglais déterpénée.	Cette essence est 2 fois plus concentrée que l'essence ordinaire. 20 à 25 grammes suffisent pour aromatiser 100 litres de liqueur ou d'eau-de-vie.
Amer aux fines herbes déterpénée.	Cette essence est 3 fois plus concentrée que l'essence ordinaire. 15 à 20 grammes suffisent pour aromatiser 100 litres de liqueur ou d'eau-de-vie.
Amer d'Espagne déterpénée.	Cette essence est 6 fois plus concentrée que l'essence ordinaire. 8 à 10 grammes suffisent à aromatiser 100 litres de liqueur ou d'eau-de-vie.
Amer de Hambourg déterpénée	Cette essence est 3 fois et demie plus concentré que l'essence ordinaire. 10 à 12 grammes suffisent à aromatiser 100 litres de liqueur ou d'eau-de-vie.
Amer fin déterpénée.	Cette essence est 2 fois plus concentrée que l'essence ordinaire. 20 à 25 grammes suffisent à aromatiser 100 litres de liqueur ou d'eau-de-vie.
Amer Suisse déterpénée.	Cette essence est d'une concentration double de celle de l'essence ordinaire. 20 à 25 grammes suffisent à aromatiser 100 litres de liqueur ou d'eau-de-vie.
Anisette déterpénée.	Cette essence est 2 fois plus concentrée que l'essence ordinaire. 10 à 12 grammes suffisent à aromatiser 100 litres de liqueur ou d'eau-de-vie.
Carvi de Berlin déterpénée.	Cette essence est 2 fois et demie plus concentrée que l'essence ordinaire. 15 à 20 grammes suffisent à aromatiser 100 litres de liqueur ou d'eau-de-vie.
Carvi de Breslau déterpénée.	Cette essence est 2 fois plus concentrée que l'essence ordinaire. 15 à 20 grammes suffisent à aromatiser 100 litres de liqueur ou d'eau-de-vie.
Carvi de Dantzig déterpénée.	Cette essence est 2 fois et demie plus concentrée que l'essence ordinaire. 15 à 20 grammes suffisent à aromatiser 100 litres de liqueur ou d'eau-de-vie.

Nom de l'essence	Observations
Curaçao déterpénée.	Cette essence est 30 fois plus concentrée que l'essence ordinaire. 2 grammes à 2 grammes et demi suffisent à aromatiser 100 litres de liqueur ou d'eau-de-vie.
Eau d'or déterpénée.	Cette essence est 5 fois plus concentrée que l'essence ordinaire. 8 à 10 grammes suffisent à aromatiser 100 litres de liqueur ou d'eau-de vie.
Liqueur de Noisette déterpénée.	Cette essence est 17 fois plus concentrée que l'essence ordinaire. 3 à 4 grammes suffisent à aromatiser 100 litres de liqueur ou d'eau-de-vie.
Liqueur de Persico déterpénée.	Cette essence est 2 fois plus concentrée que l'essence ordinaire. 25 à 30 grammes suffisent à aromatiser 100 litres de liqueur ou d'eau-de-vie.
Orange composée déterpénée.	Cette essence est 17 fois plus concentrée que l'essence ordinaire. 1 gramme et demi à 2 grammes suffisent à aromatiser 100 litres de liqueur ou d'eau-de-vie.
Rostopchine déterpénée.	Cette essence est 2 fois plus concentrée que l'essence ordinaire. 10 à 12 grammes suffisent à aromatiser 100 litres de liqueur ou d'eau-de-vie.

3° Essences déterpénées composées pour la parfumerie et la savonnerie.

Eau de Cologne déterpénée.	Ce produit se présente sous forme d'un liquide très mobile, d'odeur agréable et d'une solubilité extraordinaire. Il suffit de le diluer dans l'alcool à 70° pour obtenir une excellente Eau de Cologne.
Eau de lavande déterpénée.	Cette essence se présente sous forme d'un liquide incolore, à odeur extrêmement agréable de lavande. Elle est très soluble dans l'alcool.
Essbouquet déterpénée.	Cette essence se présente sous forme d'un liquide brun jaunâtre très mobile — très soluble dans l'alcool. Il peut être additionné de Rubidol qui en fixe parfaitement le parfum.
Jockey-Club déterpénée.	Cette essence se présente sous forme d'un liquide brun jaunâtre, très mobile, très soluble dans l'alcool. On peut employer ses solutions seules ou additionnées de Rubidol qui en fixe parfaitement le parfum.
Violette déterpénée pour savons.	Cette essence se présente sous forme d'un liquide incolore, très mobile, très soluble dans l'alcool. Son parfum très particulier ne rappelle que très vaguement la violette. Par dilution ce parfum se développe. On peut l'additionner de Rubidol.
Parfum Windsor déterpéné pour savons.	Cette essence se présente sous forme d'un liquide incolore, très mobile, très soluble dans l'alcool, de parfum extrêmement capiteux et très agréable. On peut l'additionner de Rubidol.
Parfum à la Reine déterpéné pour savons.	Cette essence se présente sous forme d'un liquide incolore, très mobile, très soluble dans l'alcool, de parfum extrêmement agréable. On peut l'additionner de Rubidol.
Parfum à l'amande déterpéné pour savons.	Cette essence se présente sous forme d'un liquide incolore, très mobile, très soluble dans l'alcool, possédant l'odeur caractéristique et fort agréable de la benzaldéhyde.

A côté de ces essences déterpénées dont la fabrication est la spécialité de la maison Heinrich Haensel, cette maison livre encore au commerce une collection très complète des diverses essences naturelles non déterpénées. Cette collection comprend : les essences « d'absinthe de France, d'absinthe surfine de Haensel, d'absinthe d'Amérique, d'amandes amères, d'aneth, d'angélique de racines, d'angélique de semences, d'armoise, d'aspic, de badiane, de bay Saint-Thomas, de baume de copahu de bergamotte, de bois de Rhodes, de bouleau, de cajeput, de calamus, de camomille, de cananga, de canelle de Ceylan, de canelle girofle, de feuilles de canelles, de cardamome de Malabar, de cardamome de Cameroun, de carvi, de cascarille, de cassie de Chine, de cédrat, de bois de cèdre, de céleri, de champaca, de citron de Sicile, de coriandre, de cubèbe, de cumin, d'estragon, d'eucalyptus d'Australie, de graine de fenouil doux, de feuilles de buku, de fleurs de sureau, de fleurs de tilleul, de bois de fréjar, de genièvre, de géranium de France,

de géranium d'Algérie, de géranium des Indes, de gingembre, de girofles, de houblon, d'hysope, d'iris, de laurier, de laurier cerise, de lavande, de lemongrass, de limettes, de linaloë, de livèche, de macis, de marjolaine, de mélisse d'Allemagne, de mélisse des Indes, de menthe crépue, de menthe poivrée de Mitcham, de menthe poivrée H. G. Hotchkiss, de menthe poivrée Haensel, de menthe poivrée américaine, de menthe poivrée japonaise, de millefeuille (Achillée), de mirbane, de moutarde, de myrrhe de myrthe, de néroli de Turquie, de néroli de France, de niobé, de noix muscat, d'oranges douces, d'oranges amères, d'orangettes, d'origan, de palmarosa, de patchouli, de persil, de petitgrain de France, de petitgrain de Paraguay, de phellandrie, de piment de la Jamaïque, de pinus picea, de pinus pumilio, de pinus sylvestris, de poley, de poivre, de réglisse, de romarin français, de romarin italien, de romarin espagnol de roses Sérail, de roses Kazanlik, de rue indigène, de sauge indigène, de santal des Indes orientales, de santal des Indes occidentales, de santal d'Afrique, de sarriette, de bois de sassafras, de serpolet, de tanaisie, de thym rouge, de thym blanc, de valériane, de verveine, de wintergreen, d'ylang-ylang et de zédoaire. La combinaison de ces diverses essences a permis à la maison Heinrich Haensel de se créer un nombre extrêmement considérable de spécialités (essences spiritueuses, essences de rhum, essences de fruits, essences pour la brasserie, teintures aromatiques et amères pour la fabrication des liqueurs). Ces divers produits permettent la préparation rapide et peu coûteuse des sirops, des liqueurs, des confitures, etc , etc., Ils sont fort appréciés par les distillateurs et les confiseurs.

La maison Heinrich Haensel vient enfin de breveter récemment un nouveau fixateur pour parfums, le « Rubidol » qui semble appelé à un grand avenir.

Ce produit se présente sous forme d'un liquide incolore très mobile, à odeur douce, agréable et persistante. Ajouté aux extraits de fleurs, il en développe admirablement bien le parfum et leur communique une grande fraîcheur d'arome. Dans la fabrication des extraits d'odeur, une addition de 10 à 20 °/₀ de Rubidol suffit. Dans la savonnerie, il faut ajouter pour 500 kilogrammes de savon, 100 grammes de Rubidol comme parfum de fond.

La maison Heinrich Haensel publie tous les trimestres une revue commerciale et scientifique des diverses essences qu'elle a en magasin. Cette revue. extrêmement intéressante, est rédigée sous la haute direction du conseiller de commerce Gustave Haensel, propriétaire de la maison Heinrich Haensel. Ce savant a publié le 15 juillet 1898, dans le Bulletin, n° 7, de la Société Royale de Pharmacie de Bruxelles, une étude sur les huiles essentielles déterpénées, étude pour laquelle il avait obtenu, en 1897, une mention honorable au congrès de Bruxelles. Il a publié, en outre, en 1900, un guide fort intéressant, et très clairement rédigé, de la fabrication à froid des liqueurs et des eaux-de-vie, à l'aide des essences déterpénées.

La maison Heinrich Haensel a obtenu des récompenses en 1867 à Chemnitz ; en 1869 à Wittemberg ; en 1871 à Dresde ; en 1876 à Philadelphie ; en 1888 à Melbourne ; en 1896 à Prague et elle vient d'obtenir un grand prix à l'Exposition Universelle de 1900.

2° *Maison Heine et Cie de Leipzig.* — Nous avons déjà signalé, dans la première partie de cet article, les principaux échantillons exposés par cette maison; aussi, nous bornerons nous à rappeler que c'est dans les laboratoires de MM. Heine et Cie qu'ont été entrepris les importants travaux de Hesse sur le réuniol, de Hesse et Muller sur le jasmin, et de von Soden et Rojahn sur l'essence de roses allemande.

Les conséquences pratiques de ces études scientifiques furent la création d'extraits dit « essences concrètes de fleurs Heine et Cie » en concurrence avec les pommades ou extraits français.

Ces essences concrètes formaient une partie très intéressante de l'exposition de MM. Heine.

2° Autriche

La maison *Unterweger frères*, Thal-Assling, Tyrol, exposait des extraits pour bains et des huiles volatiles extraites des conifères. Cette maison, fondée en 1886, s'est fait une spécialité de l'extraction à la vapeur d'eau des essences aromatiques contenues dans les baies de genièvre et dans les aiguilles et menues branches des diverses espèces de pins croissant dans les Alpes du Tyrol (pinus picea, pinus pulimio, pinus abies, pinus sylvester). Elle possède à cet effet quatre usines respectivement situées à la Leisacher (Alpes) à 1950 mètres d'altitude, à Val Popena, à 1830 mètres d'altitude, à Thal-Assling, à 928 mètres d'altitude et à Niederdorf, près de Zirknitz, à 450 mètres d'altitude.

Ces usines occupent 40 ouvriers et produisent annuellement de 5 à 6000 kilogrammes d'extraits pour bains spécialement destinés au traitement des douleurs rhumatismales et de 5 à 6 000 kilogrammes d'huiles essentielles. Ces huiles se présentent sous forme de liquides incolores, très mobiles, à odeur fort agréable et rappelant d'une manière frappante celle des conifères d'où on les a tirées. Elles sont utilisées en parfumerie pour désinfecter et parfumer agréablement les locaux. On les utilise également dans la confection des savons de toilette. En médecine, on les utilise dans le traitement des maladies de poitrine, des rhumatismes et des maladies nerveuses.

A toutes les expositions où elles ont été présentées, ces huiles ont attiré et fixé l'attention des jurys et elles ont fait obtenir jusqu'à présent 9 médailles à la maison Unterweger frères, dont une à l'Exposition Universelle de Paris 1900.

La maison *Janousek frères* (Prague, Karlin) exposait des essences de fleurs et de fruits et des essences spiritueuses. Cette maison se recommande spécialement par ses essences d'anis et de fenouil.

3° Bulgarie

La Bulgarie occupe, parmi les pays producteurs d'huiles essentielles, une place prépondérante. Depuis de longues années elle s'est attachée à la culture des roses et à la production de l'essence qu'elles renferment, et actuellement huit de ses cantons, formant un ensemble d'une superficie de 25 000 hectares connu sous le nom de « district des roses », s'occupent de cette industrie.

Le plus important de ces cantons, au point de vue de la production et de la qualité de l'essence obtenue, est sans contredit le canton de Kazanlik avec ses centres de productions : Kazanlik, Maglisch Enina, Schipka, Himilti, Sofilari, Golémo-Sélo, Malko-Sélo, Doinouchlari, Alexandrovo, Toria, Pavel, Karagetli, Semitléri, Armaganovo, Orosovo, Kazalagdéré, Rajina, Kozlodja, Elhovo, Kaschla, Ikanli, Lahanli, Toulovo, Hass, Sékéretschévo, Scheinovo, Sarané, Gabarévo et Tarnitschéni, qui fournit annuellement de 700 à 1 000 kilogrammes d'essence, de point de cristallisation 19° à 21°C., de poids spécifique 0,848 à 0,855 et de rotation spécifique — 2°8 à — 3°5. — Vient ensuite, le canton de Nova Zagora avec ses villages producteurs : « Tchanactschi, Nova Mahala, Nicolaevo, Zapalni, Tvarditza, Konari et Haïn qui fournit annuellement 88 kilogrammes d'essence de qualité tout à fait supérieure, de point de cristallisation 21° C,, de poids spécifique 0,840 à 0,853 et de rotation spécifique — 3° à — 3°5. — Le canton de Stara Zagora avec ses villages producteurs situés au pied de la chaîne méridionale des petits Balkans (Tcherkovo, Rehovitza, Dabolki, Nova-Mahala, Kolena, Dervent, Hamzalari, Ada-Tépé Kazanka, etc.) fournit annuellement 90 kilogrammes d'essence de qualité très riche, cristallisant à 18° — 20° C., de poids spécifique 0,850 à 0,855 et de rotation spécifique — 2°,5 à — 3°,2. Les centres producteurs du canton de Tchirpan (Alagune, Enischère, Karadjovren, Nova-Mahala, Kolatchévo, etc.) fournissent annuellement 120 kilogrammes d'essence de roses d'excellente qualité, de point de cristallisation 18° à 20°C., de poids spécifique 0,852 à 0,856 et de rotation spécifique — 2°,5 à — 3°2. Le canton de Brezovo, avec ses centres de culture (Adjar. Rahmanli, Tchahlari, Badjilari, Sodakli, Brezovo, Hamzalari, Sarademirjiléri, Babek, etc.), fournit annuellement 250 à 300 kilogrammes d'essence de qualité tout à fait supérieure, de point de cristallisation 18° à 20°, de poids spécifique 0,852 à 0,857 et de rotation spécifique — 2°5 à — 3°2. Le canton de Karlovo avec ses centres producteurs (Kalofer, Mitérizovo, Karlovo, Karasarli, Karnari, Téké, Rahmanlari, Klisoura, Slatina, Déréli, Kuseleri, Obchilari, Dabéni, Voinjagovo, Banja, Mihiltzi, Zinzirli, Hissar-Kusséléri, Mratchénik, Bogas, Omar-Abas, Kourtovo, etc.) fournit annuellement 700 à 900 kilogrammes d'essence de point de cristallisation 17°,5 à 20°, de poids spécifique 0,853 à 0,858 et de rotation spécifique — 2°,5 à — 3°. La qualité de cette essence est d'autant meilleure que les villages producteurs sont plus enfoncés dans les montagnes. Le canton de Staro-Novo-Sélo avec ses villages producteurs (Panitcheri, Zindjirlai, Hissar Kusseléri, Airéni, Staro-Novo-Selo, Koprivchtiza, Panaguricthe, Doudini, Daoudjioglou et Hissar) fournit 110 kilogrammes par an d'essence cristallisant à 19°-20°C., de poids spécifique 0,852 à 0,856 et de rotation spécifique — 2°,5 à — 3°,2. Enfin, les cultures de Bratzigovo, de Kousari et de Petchéra fournissent annuellement 130 kilogrammes d'essence de point de cristallisation 18° — 20° C., de poids spécifique 0,853 à 0,856 et de rotation spécifique — 2°6 à — 3°2 dont la qualité est très bonne. Des nombres que nous venons d'indiquer, il résulte que le type moyen d'essence de roses bulgare a un point de cristallisation de 19°5, une densité de 0,854 et un pouvoir rotatoire spécifique de — 3°2 et que la production totale d'essence de roses en Bulgarie s'élève à environ 2500 kilogrammes par an.

Deux types de roses fournissent l'essence de rose bulgare : « la rosa damascœna et la rosa alba ». De ces deux types, c'est la rosa damascœna ou rose rouge qui est la plus généralement cultivée et qui fournit la meilleure qualité d'essence. Elle forme un arbrisseau de cinq à six pieds d'élévation qui fleurit en mai et donne parfois une seconde floraison en novembre. Ses fleurs sont semi-doubles et ont un diamètre de 4 à 5 centimètres. Les pétales sont orbiculés, minces et d'un beau rose, et renferment l'essence à l'intérieur de leurs cellules épidermiques. L'extraction de cette essence s'effectue par distillation à la vapeur d'eau ; 10 kilogrammes de fleurs sont introduites avec 75 litres d'eau dans un alambic de forme spéciale que l'on chauffe à feu nu. On recueille l'eau de roses distillée dans des flacons de 5 litres de capacité et l'on arrête la distillation lorsque 10 litres de liquide ont été recueillis Ce liquide est alors soumis à une nouvelle distillation que l'on arrête lorsque la huitième partie du liquide de l'alambic a passé. Le nouveau liquide distillé est laissé au repos pendant quelque temps. L'essence monte alors à sa surface et on l'en sépare par décantation. 3000 kilogrammes de fleurs (soit environ 3 000 de roses) fournissent un kilogramme d'essence. Cette essence se présente sous forme d'un produit de consistance variable suivant la température et de couleur légèrement jaunâtre. Elle se compose de deux parties, l'une

fluide, volatile et odoriférante, l'oléoptène $C^{10}H^{20}O$, l'autre inodore et solide au-dessous de 18°75 C., le stéaroptène $C^{16}H^{24}$, corps qui par sa présence détermine la cristallisation de l'essence. Les proportions relatives dans lesquelles l'oléoptène et le stéaroptène se trouvent mélangées sont assez variables et paraissent en relation avec les conditions climatériques. On a remarqué, en effet, que la proportion de stéaroptène contenue dans l'essence augmentait à mesure que la température dominante de la région diminuait et que l'essence des régions froides et élevées des Balkans renferme jusqu'à 15 % de stéaroptène, alors que celle des parties plus basses et plus chaudes n'en renferme que 10 %.

Ce stéaroptène isolé est complètement inodore, composé d'un mélange d'hydrocarbures analogues à la paraffine et décomposable par l'action prolongée de l'acide nitrique bouillant en divers acides gras (acides butylique, valérianique, succinique, oxalique et fumarique).

Les réactions qui appartiennent en propre à l'essence de roses et peuvent servir à la caractériser sont fort peu nombreuses. Elle dissout aisément l'iode, colore la potasse en rouge et se colore en jaune foncé et finalement en noir par l'acide nitrique à chaud. Elle dissout le brome avec une vive effervescence et se colore en vert. Elle blanchit à froid par les acides minéraux. Les autres réactions (coloration par l'acide hypoazotique, par les alcalis, etc.) lui sont communes avec toutes les essences de sa classe). Ce défaut de caractéristique chimique bien déterminée est la raison pour laquelle on s'en tient en général dans la détermination de la pureté de l'essence de roses à la méthode physique basée sur la détermination du point de cristallisation. Il y a trente-cinq ou quarante ans, toute l'essence de roses distillée, en Bulgarie, soit par les grands distillateurs, soit par les paysans, était absolument pure et les procédés de falsification y étaient totalement inconnus. L'essence était achetée immédiatement après la récolte par des maisons allemandes fixées à Constantinople et livrée telle quelle au public. Plus tard, ces maisons trouvèrent avantageux de mélanger à l'essence, de l'essence de géranium turc (Edris Yaghi-ginger grass oil), ou de palma rosa, produite par une graminée du nom d'Andropogon Schœnanthus, dite géranium de l'Inde. Par la suite, ce procédé de falsification arriva à la connaissance des producteurs bulgares eux-mêmes, et des villages entiers ne produisirent plus que de l'essence plus ou moins falsifiée.

Le gouvernement bulgare s'émut de cet état de choses et défendit l'importation du géranium. En dépit de cette défense, on continue à introduire secrètement de l'essence de géranium en Bulgarie et une partie encore notable de l'essence de roses exportée par ce pays est falsifiée à l'aide de ce produit. Cette addition a pour effet d'abaisser le point de cristallisation de l'essence de roses et d'en élever le poids spécifique (l'essence de géranium ayant pour densité 0,878 et ne cristallisant point). Dans le but de diminuer cette action et de rendre la présence de l'essence de géranium moins facile à déceler, deux procédés sont utilisés par les falsificateurs. Le premier consiste à ajouter à l'essence falsifiée de la paraffine et du spermaceti. Ces corps élèvent le point de cristallisation, mais leur présence est très facile à déceler.

Le second procédé consiste à distiller ou à ajouter aux roses distillées des roses blanches dont le produit moins odorant est plus riche que celui de la rose rouge en stéaroptène. Il est possible ainsi d'ajouter à l'essence de roses une proportion très notable d'essence de géranium sans que son point de cristallisation s'écarte des limites admises, mais l'odeur de géranium devient dans ce cas facile à déceler.

A côté de l'essence de géranium, les falsificateurs d'essence de roses emploient parfois aussi l'alcool. La présence de ce corps peut se déceler par extraction à la glycérine. Il arrive enfin que le corps employé à la falsification est parfois lui-même falsifié et l'essence de géranium, notamment, est fréquemment adultérée à l'aide d'essence de térébenthine.

L'industrie bulgare de l'essence de roses est très bien représentée à l'Exposition Universelle de 1900, treize maisons y ont exposé : *Chr. E. Bagaroff* de Sopot, *Joseph Ch. Batzouroff* de Kalofer, *Botu Papazooglou et Cie* de Kazanlik, *Chipkoff et Cie* de Kazanlik, *Christo Christoff* de Kazanlik, *Christof Popoff et Cie* de Kazanlik, *Dimitre Angheloff* de Bazardjik, *Garabet Eknayon* de Karlovo, *Kirkoff* de Sopot, *Kuebachieff* de Karlovo, *S. Seraphimoff et Cie* de Kazanlik, *Slavi Miltoff* de Kazanlik et *Uroukoff frères* de Bratzigovo.

Nous donnerons quelques détails sur les principales d'entre ces maisons.

La maison *Christo Christoff* (Kazanlik), fondée en 1865, par M. Christo Christoff et son beau-frère, est une des premières qui se soit occupée de l'exportation de l'essence de roses bulgares et qui se soit mise en concurrence avec les deux maisons allemandes « Ihmsen et Cie » et « Holstein et Cie » et la maison grecque « Antoniadès frères » qui avaient gardé jusqu'alors le monopole de ce commerce. M. Christo Christoff est le premier bulgare qui soit allé à Paris faire ses études à l'Ecole Supérieure de Commerce et qui ait obtenu, en 1865, le diplôme supérieur de cette école. Il a publié à l'occasion de l'Exposition de Paris, de 1889 une remarquable traité de l'*Industrie des Roses en Bulgarie*, traité dont la lecture doit être recommandée à toute personne qui désire se rendre un compte exact de cette industrie. Cet opuscule a été réédité à l'occasion de l'Exposition de 1900, Exposition à laquelle la maison Christo Christoff a obtenu une médaille d'or.

La maison *Christof Popoff et Cie* (Sofia) exploite dans les environs de Sofia d'importants champs de roses et une usine pour la distillation de l'essence de roses. Elle possède des dépôts à Paris chez MM. Brussel et Cie (19, rue Martel) ; à Leipzig, chez M. Litzka ; à Moscou (Srédnijé Torgowié Riadi Podjes, n° 6), chez MM. Medtner et Seeger ; à Odessa (Ecke Richelieu et Poststrasse, 20) chez MM. Tarlé et Landau, et à Tunis, chez MM. Dona frères. Son chiffre de vente annuel varie entre 40 000 et 80 000 francs.

La maison *Ivan Kirkoff* (Sopot) a été fondée, en 1845, par M. Kirco Pétroff, père de ses propriétaires actuels. Elle exploite aux environs de Sopot de vastes champs de roses occupant pour la récolte des roses de 80 à 100 ouvriers et une distillerie d'essence renfermant une quarantaine d'alambics et possédant un personnel de 15 à 20 ouvriers. Sa production annuelle varie entre 50 et 60 kilogrammes.

La direction de la maison est assurée par M. Ivan Kirkoff, à qui ses deux frères (M. le colonel Dimitrie Kirkoff, commandant de brigade à Phillippopoli, et M. le Docteur Nicolas Kirkoff, directeur de l'Ecole militaire de S. A. Royale à Sofia) ont confié la garde de leurs intérêts communs. L'essence de roses vendue par M. Ivan Kirkoff est entièrement pure et de toute première qualité. Elle trouve son débouché en Bulgarie, en Serbie, en Turquie, en Grèce et en Roumanie. Elle n'a pu s'introduire jusqu'à présent dans les parfumeries de l'Europe Occidentale en raison de son prix qui est notablement plus élevé que celui des essences falsifiées généralement employées par ces maisons.

La maison Ivan Kirkoff a obtenu une médaille d'argent à l'Exposition de Phillippopoli et une médaille à celle de Paris, 1900. M. Ivan Kirkoff est actuellement député.

La maison *Slavi Mitow* (Kazanlik) a été fondée par feu M. Slavi Mitow. Depuis la mort de ce dernier, elle est dirigée par son frère M. Botu Mitow. Avant de fonder sa maison, M. Slavi Mitow avait beaucoup voyagé. Il avait visité les principaux fabricants de parfumerie de nos grandes villes d'Europe et il avait pu se convaincre que l'essence de roses de qualité supérieure était de plus en plus recherchée. Il s'efforça par suite, dès le début, de ne livrer au commerce que des essences absolument pures. Le succès couronna ses efforts et actuellement la marque d'essence de roses « Slavi Mitow » est une des plus recherchées. Elle en vend annuellement environ 800 kilogrammes dont 250 sont distillés dans la distillerie qu'elle possède à Kazanlik et dont 550 sont produits par des distillateurs entièrement dignes de confiance. La première marque d'essence de la maison est la marque « Bouquet ». Cette essence possède un arome remarquablement suave et délicat. Son point de cristallisation est à 19°5 ; sa densité est de 0,850, son pouvoir rotatoire — 3°.

La maison Slavi Mitow, qui exposait pour la première fois à l'Exposition Universelle de 1900, s'y est vu décerner une médaille de bronze.

La maison *Botu Pappazoglou et Cie* (Kazanlik) est la première maison bulgare qui ait entrepris le commerce d'exportation de l'essence de roses. Elle a été fondée, en 1859, par MM. Botu et Dimitrie Pappazoglou sous la raison sociale « Pappazoglou frères ». Elle vendit tout d'abord son essence à des négociants d'Andrinople et de Constantinople qui la revendaient ensuite avec une notable majoration de prix aux fabricants de parfumerie de l'Europe occidentale. Puis, elle résolut de se passer de ces intermédiaires et de se mettre directement en rapport avec les parfumeurs français, allemands et anglais. A cet effet, l'un de ses deux fondateurs fit une tournée d'affaires en Allemagne, en France et en Angleterre, qui eut plein succès. La maison Pappazoglou frères, fut alors scindée en deux maisons distinctes, la maison Botu D. Pappazoglou et la maison Dimitrie Pappazoglou. Plus tard M. Yvan P. Sallabachef entrait comme associé et la maison actuelle fut fondée. Cette maison devint de jour en jour plus prospère et actuellement elle exporte annuellement en Europe, en Amérique et en Afrique de 800 à 1 500 kilogrammes d'essence de roses, produits par 4 000 alambics lui appartenant, les uns en propre et les autres à des distillateurs de campagnards en rapport avec elle. Elle possède des dépôts dans presque toutes les grandes villes d'Europe et d'Amérique, notamment : « à Paris, chez M. Augier et Cie (52, rue Notre-Dame de Nazareth) ; à New-York, chez MM. Ungerer et C° (16, Cedar Street) ; à Londres, chez M. Richard Quincey et Son, 143, Fenchurch Street; à Berlin, chez M. Carl Gust, Hoffmann, 1, Lehniner-Strasse ; à Leipzig, chez M. Frege et C°, banquiers, et à Grasse, chez M. Antoine Muraour. Elle a en outre des agents locaux et des agents régionaux dont le rôle est de ramasser l'essence de roses produite dans les différents districts du pays des roses, de donner des renseignements sur les différents lieux de production et de surveiller les paysans distillateurs. Grâce à ce système, la maison Botu Pappazoglou et Cie, achète toujours les essences les plus pures et les meilleures. Ses essences types Kazanlik, Carlovo, Brezovo et Stara Zagora notamment sont de toute première qualité et entièrement dépourvues d'essence de géranium.

La maison Botu Pappazoglou et Cie a obtenu une médaille à l'Exposition de Philadelphie de 1876, une médaille à celle de Vienne, de 1873, un diplôme d'honneur (la plus haute récompense) à l'Exposition bulgare de Philippopoli, en 1892, une « highest award of Medal and diplom of the world's Columbian exhibition », Chicago, 1893, et un diplôme d'honneur, Anvers, 1894. Nous

signalerons en outre que deux des associés de la maison ont été élus en 1901 députés du district de Kazanlik au Parlement bulgare.

La maison *Shipkoff et Cie*, Kazanlik, est une des plus anciennes et des plus importantes maisons d'exportation d'essence de roses de Bulgarie. Sous le nom de K. P. Shipkoff son fondateur, elle s'occupe depuis 1840 de la distillation et du commerce de l'essence de roses. Jusqu'en 1884, toutes ses transactions étaient limitées à Kazanlik où son essence était vendue aux représentants des maisons principales d'exportation de Constantinople. En 1884 la maison Shipkoff, ayant acquis tous les moyens et facilités nécessaires pour étendre ses relations commerciales, fut transformée en une société sous la raison sociale Shipkoff et Cie. Sa marque de fabrique une fois connue, elle est entrée en relations directes avec la France, l'Angleterre et l'Amérique du Nord et est devenue en peu d'années une des premières maisons d'exportation de Kazanlik. Actuellement, elle exporte presque la moitié de sa récolte, soit environ 1000 kilogrammes d'essence de roses. Cette essence est garantie pure ; son point de cristallisation est de 20° C., sa densité de 0,854 et son pouvoir rotatoire spécifique de — 2°7 à — 3°2. La maison Shipkoff et Cie a obtenu une médaille d'or à l'Exposition Universelle de 1900.

4° Espagne

La maison *Jose Trulls* (Barcelone, 12, Rambla de los Estudios) exposait de l'eau de fleurs d'oranger et des essences.

5° Etats-Unis

La *H. G. Hotchkiss International Prize Medal Essential Oil Company*, à Lyon (New-York) exposait des huiles essentielles parfumées. La maison *Paul Reiger et Cie* (San Fransisco) des parfums et des extraits.

6° Cuba

Les maisons *Crusella* et *G. Phanté* exposaient des huiles essentielles.

7° Canada

La maison *Kartini Malouf frères* (Montréal) exposait des parfums et de l'encens.

8° Grande-Bretagne.

Parmi les pays producteurs d'huiles essentielles la Grande-Bretagne occupe la première place pour la production des essences de lavande, de camomille et tout spécialement de menthe. L'industrie anglaise de l'essence de menthe a pris naissance en 1568, à Mitcham, dans le canton de Surrey. D'importance très restreinte au début, elle s'est peu à peu développée à travers les siècles, mais ce n'est que depuis une vingtaine d'années, à la suite de la fondation de la maison Jakson et Cie, qu'elle est réellement entrée dans la période de prospérité dans laquelle elle se trouve aujourd'hui. Cette importante maison, fondée en 1880 à Mitcham-Road et dirigée actuellement par M. Lelasseur, a en exploitation la majeure partie des terrains de culture du district de Mitcham et y a entrepris la culture en grand de la lavande, de la camomille et de la menthe Mitcham. Ses plantations actuelles de Mitcham, de Wallington, de Beddington et de Carshalton occupent une superficie de plus de 600 hectares. Elles sont remarquablement bien entretenues, entièrement débarrassées de toutes les herbes étrangères et ressemblent en juillet et en août, lors de la floraison, à un vaste jardin du plus riant aspect. Les feuilles de menthe, de lavande et de camomille fournies par ces plantations sont coupées à la main (gage certain pour la maison Jakson qu'aucune plante étrangère ne s'y trouvera mélangée) puis la récolte est portée aux usines de distillation. Ces usines sises, à Mitcham Road, sont au nombre de deux, dont l'une à feu nu et l'autre à vapeur. Leur installation est des plus perfectionnée, et permet notamment la distillation de 15 à 20 000 kilogrammes de menthe par journée de 24 heures. On conçoit aisément qu'une fabrication d'une telle importance exige des appareils extraordinairement spacieux. C'est ainsi que les serpentins en étain des appareils distillatoires ont une longueur développée de 35 mètres, un diamètre à la jonction de l'alambic de 30 centimètres et que la cuve qui les contient a une capacité de plus de 20 000 litres. Les essences fournies par ces appareils ont besoin, avant d'être livrées au commerce, d'être soumises à une rectification. Cette opération est la partie délicate de la fabrication. Sa bonne marche est assurée dans les usines Jakson par des appareils des plus perfectionnés, parmi lesquels nous citerons des rectificateurs à vapeur de construction toute moderne et munis de régulateurs intérieurs de tem-

pérature spéciaux, qui assurent une perfection de produits qu'un défaut même de surveillance ne pourrait compromettre.

Les essences de lavande et de camomille produites par la maison Jakson sont consommées en Angleterre même. Il s'en exporte peu. Quant à l'essence de menthe, elle alimente au contraire, en grande partie, l'exportation. Cette essence est d'une qualité exceptionnellement bonne qui n'a jamais pu être égalée. Il est à remarquer en effet que cette qualité tient en bonne partie au sol et au climat de la contrée de Mitcham et que les essais de culture de la menthe Mitcham faits sous d'autres latitudes et dans des conditions climatériques différentes ont donné en général des résultats peu satisfaisants. Des essais d'acclimatation de ce végétal, faits à Gennevillers, à Romainville et en Picardie, de même qu'en Italie et en Russie, ont montré notamment que le terrain et le climat avaient une influence non seulement sur la qualité de l'essence produite mais encore sur la forme et l'aspect même de la plante. A Mitcham la menthe sort de terre en touffes portant des feuilles à partir du sol et s'élevant à une hauteur maximum de 40 à 60 centimètres. A Gennevilliers, par contre, elle s'est développée en fortes tiges s'élevant à un mètre et plus, et garnies de feuilles seulement dans la partie supérieure. Il existe deux variétés de menthe cultivées à Mitcham, la menthe noire et la menthe blanche. C'est cette dernière qui fournit la meilleure qualité d'essence, « l'essence blanche double rectifiée extra ». Son rendement est inférieur à celui de la menthe noire.

L'essence de menthe Jakson se trouve dans le commerce renfermée dans des flacons en verre bleu portant la marque de fabrique et le cachet de la maison Jakson. Elle est incolore, limpide, entièrement soluble dans l'alcool ; elle ne laisse aucun résidu par évaporation et une goutte projetée sur du papier ne laisse aucune trace grasse après dessiccation. Toutes ces propriétés sont caractéristiques de cette essence et doivent être soigneusement vérifiées par les acheteurs. On trouve trop souvent en effet dans le commerce des essences dites de Mitcham qui ne sont que de mauvaises essences d'Amérique falsifiées ou non à l'aide d'essence de térébenthine, d'alcool, d'huiles végétales et d'huile de vaseline. La maison Jakson et Cie a obtenu des médailles d'or, de vermeil, d'argent et de bronze aux Expositions de Paris (1889), de Liverpool (1886), de Paris (1885), d'Anvers (1885) et de Londres (1890), et fut mise hors concours, membre du jury à l'Exposition Universelle de Lyon (1894). A l'Exposition Universelle de Paris (1900), elle a obtenu la médaille d'or.

A côté de la maison Jakson il existe encore, dans le district de Mitcham, quelques propriétaires de terres qui cultivent la menthe soit par tradition soit par raison d'assolement. De ce nombre est Miss Sarah Spules, qui exposait à l'Exposition Universelle de 1900 de l'huile de menthe, de l'essence de lavande, du sel de lavande, de l'eau de lavande, des fleurs de lavande et des sachets de lavande.

9° Grèce.

Les maisons *N. G. Camitsis* (Sparte Laconie) et *Stamatius Pappajanakis* (Athènes) exposen des eaux de roses et de fleurs d'oranger.

La maison Stamatius Pappajanakis est de création toute récente. Elle s'occupe principalement de la production et de la vente du miel. Elle possède une importante installation apicole sur les flancs du mont Hymette et produit annuellement 2 500 kilogrammes de miel. Elle a obtenu jusqu'à présent 4 diplômes d'honneur : Chicago, 1893,, Paris 1900, Marseille, 1901, Laon, 1901 un grand prix, Nice, 1901, et une médaille d'or et une croix de mérite, Marseille, 1901. Elle a exposé à l'Exposition agricole de Lyon.

10° Italie.

Le *Comte Valfred Della Gherardesca*, le *Comte Charles Guicciardini*, M. *Eugène Guy Martini*, M. *Pierre Tappari*, le *Marquis Hippolyte Venturi Ginori*, le *comte Hugo Grottanelli* (Florence), la *comtesse Julie Guicciardini Pucci* (Regello, Florence), M. *Robert Pandolfini* (Tizzano Strada Chianti, Florence), M. *Alfred Quercioli* (Val di Pesa Toscane) et M. *Henri Schneiderff* (Rignano Sul Arno, Florence) exposent de l'iris de Florence ; la maison *Mazullo frères* (Messine) expose des huiles essentielles de citrons de mandarines de bigarades, la maison *G. E. Pierce* (Messine) des essences de citron, de portugal, de bigarade, de cédrat et de mandarine, la maison *Carmel Rizzuto* (Regio Calabria) des essences de citron, de bergamotte, de portugal de mandarine et de limette, la maison *Joseph Sacca* (Messine) des essences de citron et de réglisse, la maison *Spinelli frères* (Reggio Calabria) des essences de bergamotte, d'orange, de citron, de bigarade, les maisons *P. Rossi et Sacco* et Borsari de Parme des parfums à la violette de Parme et les maison *Etienne Freccerі* Saint Ilalio (Gènes) et *G. Stefani Hugues* (Florence) diverses matières premières de Parfumerie.

11° Japon.

L'*Association des marchands d'encens d'Osaka* exposait de l'encens « Senko » en petites baguettes, la maison *Takesaburo Harumoto* (Osaka) des huiles de Kuromeji (Lindera Sericea) de camphre et de menthe et la maison *Kanekiti Kigomoto* (Osaka) de l'huile de Kuromoji (Lindera sericea). A la section des produits chimiques du Japon on trouvait de magnifiques échantillons d'huile de camphre.

12° Mexique.

La maison *Aurelio Dioz* (Queretaro) exposait des essences concentrées de fruits, les maisons *Romano Juan Martinez* (Acatlan Puebla) et *Ismael Rebollo* Chiantla de l'essence de linaloë et la maison *Daniel Nieto* à Huachinantla (Xolalpan Chiantla Puebla et le *Ministerio de Fomento* des essences diverses.

13° Monaco.

La maison *Nestor Mœhr* (Monte Carlo) exposait des essences.

14° Russie.

L'*Administration des apanages impériaux* (Saint-Pétersbourg), exposait de l'huile de rose, de l'eau de roses et des fleurs provenant des domaines des Apanages en Cachetie.

La maison *Brœmmé frères* (Saint-Pétersbourg) expose des huiles essentielles de fleurs. Cette maison, fondée en 1886, a obtenu jusqu'à présent trois diplômes d'honneur (Saint-Pétersbourg, 1889, Chicago, 1893, Bordeaux, 1896), un grand diplôme d'honneur (Arcachon, 1897) trois médaille d'argent (Nijni Novgorod, 1896, Stockholm, 1897, Paris, 1900), et deux médailles d'or (Arcachon 1897 et Kiew 1897).

Les maisons *Chir Richeer et Cie* (Ousmanc, gouvernement de Tamboff) et *A. Haberkorn* (Alexaieka, gouvernement de Woronège) exposaient des huiles essentielles.

La maison *Semenovykls et Savinykls* (district d'Orloff gouvernement de Wiatka) exposait des huiles essentielles de conifères.

Les maisons *B. G. de Blanc* (village de Krasnoë, district d'Ousmanc, gouvernement de Tamboff) et *Ivanoff* (Saint-Pétersbourg) exposent de l'huile essentielle de menthe.

La fabrication de l'huile essentielle de menthe est une industrie tout à fait nouvelle en Russie, quoique certaines parties de ce pays possèdent un terrain et un climat aussi convenables que celui de l'Angleterre pour la culture de la menthe poivrée. C'est le cas notamment pour le village de Krasnoë, dans le district d'Ousmane, où M. Boris de Blanc a entrepris en 1889 la culture et la distillation de la menthe Mitcham. A cette époque la méthode anglaise de rectification de l'essence de menthe était totalement inconnue en Russie. M. Boris de Blanc fut, par suite, forcé de faire de très nombreux essais avant d'obtenir une essence rectifiée parfaitement pure, incolore et d'un parfum suave. Ces essais aboutirent heureusement et dès 1890, le résultat cherché était obtenu M. Boris de Blanc était à même de fabriquer une essence de menthe de toute première qualité pouvant réaliser avec celle de Mitcham.

Actuellement, M. Boris de Blanc produit en moyenne de 245 à 330 kilogrammes d'essence par an. Mais ce n'est là qu'un chiffre de production minimum qui peut être facilement doublé si la demande l'exige.

L'installation de son usine se compose « d'un appareil de distillation pouvant distiller par 24 heures 200 pouds, soit 3 276 kilogrammes de plantes fraîches (ce qui correspond à une production de 3 à 6 kilogrammes d'essence) et occupant un personnel de 2 hommes et de 3 femmes et d'un appareil de rectification occupant un personnel de 2 hommes et permettant l'obtention d'environ 1/2 kilogramme d'essence par heure. Les plans de ces appareils ont été dressés par M. Boris de Blanc. L'essence de menthe de Blanc a fait l objet de nombreux rapports scientifiques et les premiers savants russes, le chimiste Hirschon de Saint-Pétersbourg et le professeur Tikhomiroff de Moscou notamment, en ont fait un très grand éloge. Elle a obtenu de récompenses à toutes les expositions auxquelles elle a été présentée.

GRANDE INDUSTRIE CHIMIQUE

Etude comparée des rendements économiques de la fabrication de l'acide sulfurique par les procédés à l'anhydride et les procédés modernes des chambres de plomb.

Par **MM. H. H. Niedenführ et Luty.**

Traduit par **M Kaltenbach**, Ingénieur (E. C. P.).

La question traitée ci-après dans la conférence de MM. Niedenführ et Luty est une de celles qui préoccupent à juste titre les nombreux industriels s'occupant de la fabrication de l'acide sulfurique.

Que faut-il penser des nouveaux procédés de contact et quelles modifications leur application industrielle pourra-t-elle apporter à l'état actuel de cette importante industrie?

Le mérite de M. Niedenführ est d'avoir, par cette étude très approfondie et très documentée, apporté un élément de lumière dans une situation jusqu'à présent très controversée.

Ainsi qu'il arrive fréquemment, aux débuts d'une nouvelle invention, les intéressés se divisent en deux camps, les uns se confiant tranquillement dans la valeur d'un procédé qui a fait ses preuves au cours d'une application presque séculaire, les autres se laissant entraîner par leurs espérances au delà des réalités acquises et rêvant d'un bouleversement général.

La vérité, là comme ailleurs, gît dans le juste milieu. Chacun des procédés peut rendre des services dans le rayon spécial de son application. Ni l'un ni l'autre ne peut prétendre à l'exclusivité.

Le procédé de contact est économique pour la fabrication des acides très concentrés, à partir de 93 % environ; le procédé des chambres de plomb est plus avantageux pour la fabrication des acides à bas degré et il conservera sans doute cette suprématie pendant longtemps encore. Cependant, il est à cela une condition, c'est que, s'inspirant des méthodes scientifiques appliquées avec tant de persévérance par les inventeurs des nouveaux procédés, les propriétaires de chambres de plomb se mettent résolument à l'œuvre pour amener leurs installations à la hauteur des perfectionnements modernes.

Ces perfectionnements sont, en première ligne, l'application rationnelle des tours de réaction (tours à plateau), puis le tirage forcé des gaz par l'emploi de ventilateurs, puis le réglage judicieux de la température de réaction, etc.

L'importance des capitaux engagés dans les chambres de plomb rend la lutte absolument nécessaire et l'étude de la question telle qu'elle est présentée par M. Niedenführ montrera bien vite aux intéressés que la position est bonne à défendre.

D'autre part, la combinaison des deux procédés s'impose partout où il s'agira d'obtenir à la fois, et le plus économiquement possible, de l'acide à haute et à basse concentration.

De la coopération des deux systèmes résultera seule la solution complète de la question.

H. K.

Voici cette conférence :

Il était naturel que le grand succès obtenu par Clemens Winkler en réalisant la synthèse de l'acide sulfurique au moyen de l'acide sulfureux et de l'oxygène, incitât les techniciens à remplacer dans la pratique le vieux procédé des chambres de plomb, nécessitant un appareillage coûteux et volumineux par le procédé de contact qui paraissait sensiblement plus simple à première vue

Les efforts soutenus poursuivis dans ce sens par le savant en question de même que par le Dr M. Schrœder et les usines de zinc, anciennement établissements Grillo, par la Badische Anilin Sodafabrik, par la fabrique de matières colorantes de Hoechst, par le Dr Rabe et le Veréin chemische Fabriken, à Manheim ont conduit à des résultats qui ont inauguré une ère nouvelle dans l'industrie de l'acide sulfurique.

Une approbation unanime fut prodiguée au succès technique incontestable atteint par ces travaux, mais, en raison de l'importance des capitaux engagés dans les chambres de plomb, il en résulte une panique, dans les milieux intéressés, dont les effets désagréables se font sentir encore aujourd'hui. Il faut en attribuer la cause à ce que les idées nettes au sujet de la mesure dans laquelle le nouveau procédé est susceptible de concurrencer les chambres de plomb font encore défaut.

Le but de l'étude suivante est d'essayer de jeter un peu de lumière sur la situation en tant qu'il est possible d'embrasser actuellement tous les facteurs qui doivent y être considérés.

Les éléments du prix de revient de l'acide sulfurique fabriqué par l'ancien procédé sont les suivants :

La dépense de matière première, soufre employée.

La dépense de salpêtre.
La dépense de charbon.
Les frais de main-d'œuvre.
Les frais de réparation et de surveillance.
Les frais d'amortissement et d'intérêt du capital de premier établissement.

Pour le prix de revient de l'acide obtenu par les procédés à l'anhydride, les mêmes éléments sont à considérer sauf le salpêtre, mais en ajoutant les frais d'amortissement et d'intérêt des licences à payer pour l'acquisition des procédés.

La valeur de l'acide obtenu *dans les chambres de plomb* varie non seulement suivant sa teneur en monohydrate, mais, pour l'acide fort, elle augmente encore sensiblement par les frais de concentration. Par contre le prix des acides de concentrations diverses obtenus par les *méthodes à l'anhydride* varie pour ainsi dire uniquement d'après la teneur réelle en monohydrate.

Une opinion assez répandue est que les procédés d'anhydride permettraient d'obtenir de très grandes productions dans un système unique, ce qui impliquerait un travail plus économique. On peut répondre à cela en démontrant qu'il est également possible de réaliser pratiquement de très grandes productions journalières avec des chambres de plomb à condition de travailler d'une façon rationnelle. C'est ainsi que M. Niedenführ a reconstruit en 1901, dans la haute Silésie, un système de chambres de plomb, produisant par 24 heures, en marche parfaitement régulière et économique (en partant de la blende) 2 8000 kilogrammes et plus de monohydrate.

Les calculs comparatifs ci-dessous ont été établis en prenant pour base des installations pouvant produire par journée de 24 heures, 2.000 kilogrammes d'acide, calculé sous forme de monohydrate.

En supposant l'emploi, dans une chambre de plomb bien construite et bien dirigée, de pyrite portugaise à 50 % (la plus communément employée) on peut admettre une utilisation de 94,5 % de la matière première. En effet, les résidus retiennent environ 3 1/2 % de soufre et 2 % sont perdus pendant la transformation de l'acide sulfureux en acide des chambres. Le prix des 100 kilogrammes de pyrite étant de 2 marcs (2 fr. 50) après déduction de la valeur des résidus grillés, le prix de la matière première soufre pour 100 kilogrammes de monohydrate, pris sous forme d'acide des chambres, sera de 1 m. 28 (1 fr. 60).

La consommation d'acide nitrique à 36° dans une chambre de plomb conduite rationnellement est de 1,1 kg. par 100 kilogrammes de monohydrate. Si donc 100 kilogrammes de cet acide coûtent 19 marks (24 francs) cette consommation équivaudra à une dépense de 0 m. 21 (0 fr. 23) % par kilogramme de monohydrate.

La dépense de charbon pour l'acide des chambres s'élève à 12 kilogrammes par 100 kilogrammes d'acide calculé comme monohydrate, c'est-à-dire à 0 m. 19 (0 fr. 24) en admettant que le combustible vaille 16 marks (20 francs) la tonne.

Les ouvriers nécessaires pour la marche de l'installation complète pendant 24 heures sont :

Pour les chaudières	2 hommes
Pour amener les matières premières, évacuer les résidus et pour diverses manipulations	3 »
Pour les fours de grillage (pyrites en morceaux et en fines)	8 »
Pour la conduite des chambres (l'élévation de l'acide étant supposée faite au moyen d'appareils automatiques)	2 »
Total	15 hommes

Le salaire journalier d'un ouvrier étant de 3 marks (3 fr. 75), il en résulte par 100 kilogrammes d'acide, calculé sous forme de monohydrate, une dépense de 0 m. 225 (0 fr. 281).

Si l'on fait usage des fours de grillage mécanique récemment introduits en Allemagne, les dépenses de main-d'œuvre par 100 kilogrammes H^2SO^4 se réduisent à environ 0 m. 165 (0 fr. 206).

Le montant des frais de réparations peut être évalué à 0 m. 14 (0 fr. 175) par 100 kilogrammes de produit. Il ne sera pas tenu compte ici des frais généraux, car il n'y a aucune raison pour admettre que ces frais soient différents dans l'un et dans l'autre procédé.

Parmi les facteurs qui déterminent le prix de revient de l'acide, le taux de l'amortissement tel qu'il résulte des frais de premier établissement que nous allons maintenant examiner est celui dont la variation est la plus importante.

Pour une installation de chambres de plomb telle qu'on avait coutume de les construire vers les vingt dernières années du siècle dernier, ces frais s'établiraient de la façon suivante, en supposant une construction aussi rationnelle et aussi économique que possible ; les conditions admises étant celles existant en Allemagne.

1. Terrain, 2 500 mètres carrés à 20 marks (25 francs)	50 000 marks	62 500 francs
2. Bâtiments, environ	100 000 »	125 000 »
3. Chaudières et force motrice	16 000 »	20 000 »
4. Fours à pyrite et conduites de gaz	48 000 »	60 000 »
5. Glover, chambres et Gay-Lussac	156 000 »	195 000 »
Total	370 000 marks	462 500 francs

L'amortissement des frais de premier établissement étant fixé à une valeur moyenne de 7 1/2 % et l'intérêt du capital total, comprenant les frais d'installation et d'acquisition de terrain, étant de 5 %, il en résultera une dépense annuelle de 42 500 marks (53 125 francs) correspondant à une dépense de 0 m. 583 (0 fr. 729) par 100 kilogrammes d'acide calculé comme monohydrate.

Dans ce qui précède nous avons insisté sur ce que l'évaluation de 370 000 marks (462 500 fr.) pour

les frais de premier établissement s'entendrait pour une installation rationnelle et économique. Cette supposition n'est pas exacte pour beaucoup de chambres de plomb actuellement existantes et il n'est pas rare de voir des installations susceptibles de produire la quantité d'acide en question ayant nécessité un capital de 450 000 marks (562 500 francs) et plus. Les frais d'amortissement et d'intérêt s'élèvent alors à 0 m. 75 (0 fr. 935) et plus par 100 kilogrammes de produit.

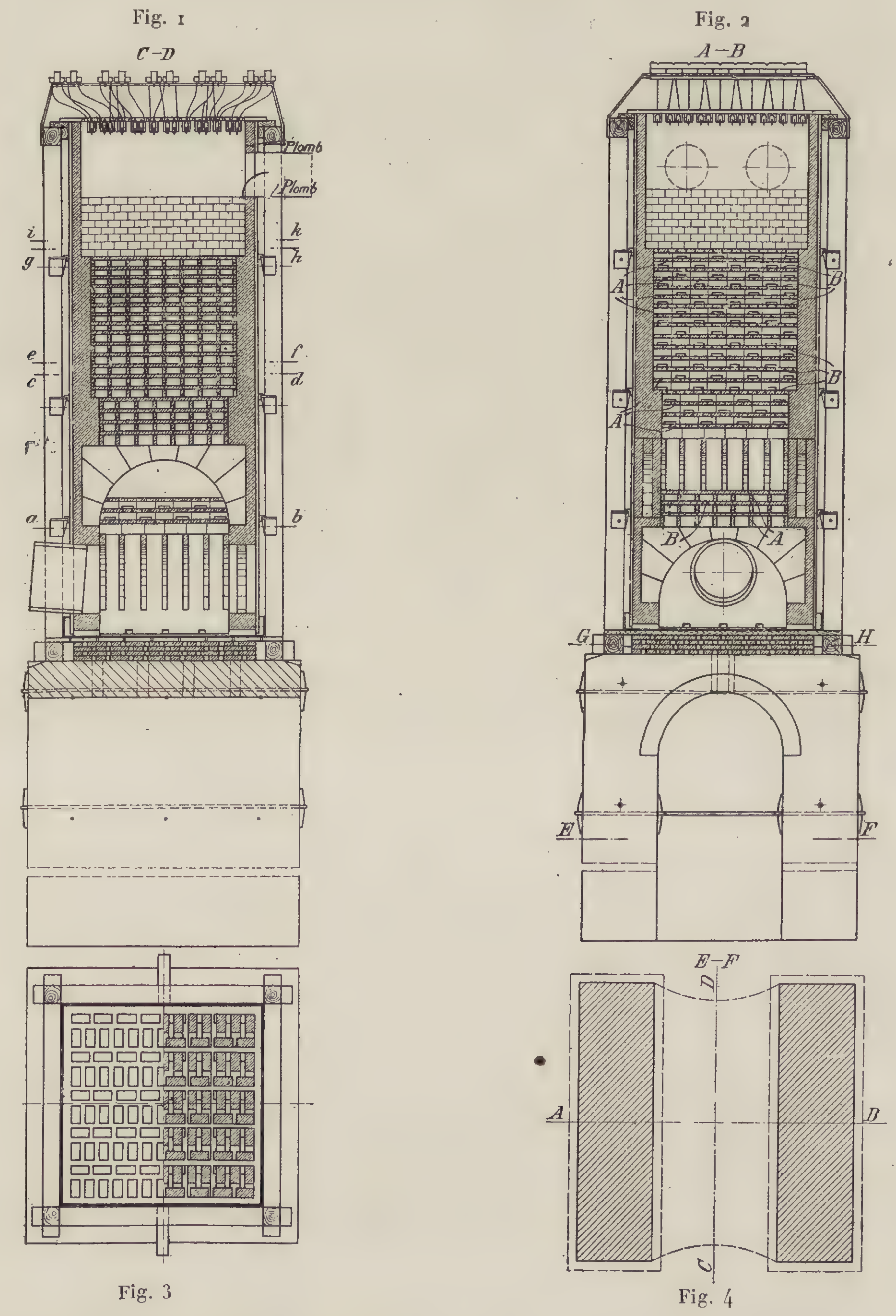


Fig. 3

Fig. 4

En raison de l'influence capitale exercée par les frais de premier établissement sur le rendement économique du procédé des chambres de plomb, on a toujours, dans les milieux compétents, étudié avec le plus grand intérêt la question de leur réduction. L'application industrielle des procédés d'anhydride donna à ces recherches une impulsion d'autant plus grande que l'on se rendait compte que, vu la technique si hautement développée des procédés des chambres, seule la réduction des frais d'amortissement et d'intérêt du matériel employé pouvait procurer une économie appréciable du prix de re-

vient du produit. En effet, les efforts dirigés dans ce sens pendant ces dernières années, efforts qui ont porté en première ligne sur l'utilisation intensive du volume de réaction, ont eu pour résultat d'abaisser sensiblement le prix de revient de l'acide.

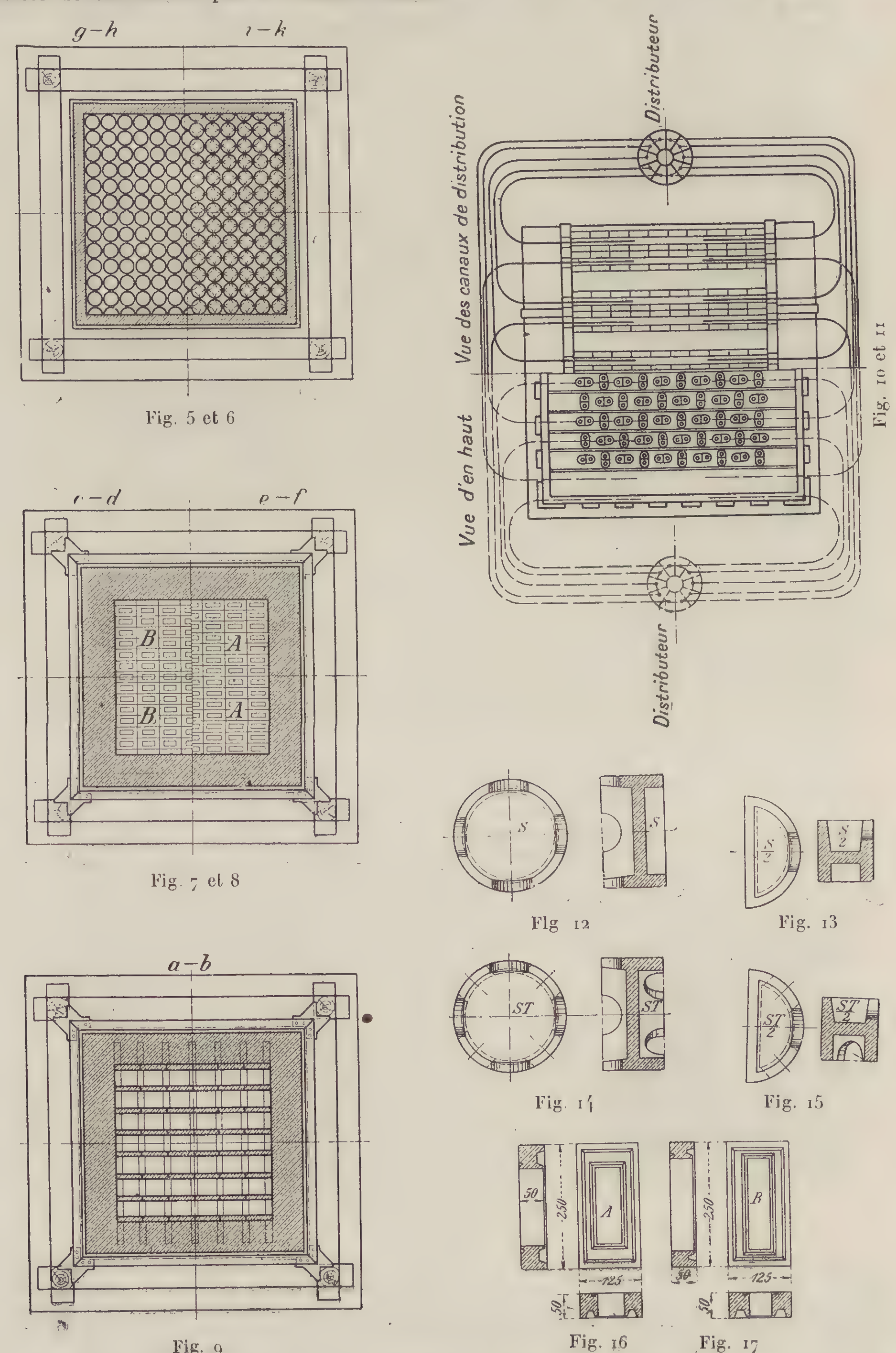


Fig. 5 et 6

Fig. 7 et 8

Fig. 9

Fig. 10 et 11

Fig. 12

Fig. 13

Fig. 14

Fig. 15

Fig. 16

Fig. 17

Le but de la présente étude nous conduit à examiner d'une façon plus approfondie les moyens qui ont permis d'atteindre ce résultat.

La plupart des chambres de plomb établies avant les années 80 ne comportent qu'un volume très réduit de Glover et de Gay-Lussac et la construction de ces appareils est en général très primitive. Ce n'est que lorsqu'on eût reconnu la grande capacité productrice de ces appareils, indépendamment de leurs autres avantages, que l'on se mit à augmenter leurs dimensions en même temps que l'on s'appliqua à leur donner une construction plus logique et mieux appropriée au but à atteindre Les Glover reçurent des dimensions suffisamment grandes et on se préoccupa d'y réaliser toutes les conditions nécessaires pour assurer un bon tirage des gaz. On arriva ainsi à augmenter la pression de ceux-ci dans les premières parties des chambres où la production par unité de volume s'éleva. On reconnût que les remplissages en pierres placées de champ et disposées en quinconce, et en particulier les remplissages en cylindres, qui jouirent à un moment donné d'une si grande vogue, avaient l'inconvénient de permettre un passage trop rapide des gaz et du liquide appelés à réagir l'un sur l'autre, à travers le volume destiné à cette réaction. On fut ainsi amené à étudier de nouvelles constructions qui permirent de réduire sensiblement la hauteur des Glover. Dans cet ordre d'idées les remplissages construits d'après le principe des plateaux de Lunge ont donné de bons résultats. (Voir à la figure 16 et 17, leur forme en même temps que leur mode d'empilage.) Dans les parties inférieures des tours on les empile avec des intervalles plus grands et l'on diminue au fur et à mesure que l'on s'élève vers les parties supérieures. Il est très avantageux de se servir dans la partie supérieure des tours des capsules construites à cet effet par la Meissner Thonwaaren und Kunststeinfabrik vorm. Kollrip. DRP, n° 128651. (Voir fig. 5, 6, 12, 13, 14 et 15) Les fig. 1-17 représentent un Glover dont le remplissage est fait de la façon indiquée et dans lequel on a également appliqué le système breveté par M. Niedenführ et Rohrmann, consistant à interrompre le remplissage sur une certaine hauteur de façon à permettre l'évacuation facile des poussières par une ouverture latérale ménagée à cet effet. Cette disposition a été appliquée avec succès dans diverses fabriques d'acide sulfurique. L'appareil en question, qui suffit pour une production journalière de 10-15 000 kilogrammes H^2SO^4, n'a que 7 mètres de hauteur malgré ses deux soles d'empilages et son intervalle libre. Si le remplissage avait été fait en cylindres, il aurait fallu une tour de 10 mètres de hauteur et plus. Si l'on supprime l'interruption dans le remplissage, les tours construites d'après le système Niedenführ sont déjà suffisantes avec 6 mètres de hauteur ; il en existe même plusieurs dans une fabrique bien connue du centre de l'Allemagne qui n'ont que 5,60 m. de hauteur et fonctionnent à la plus entière satisfaction.

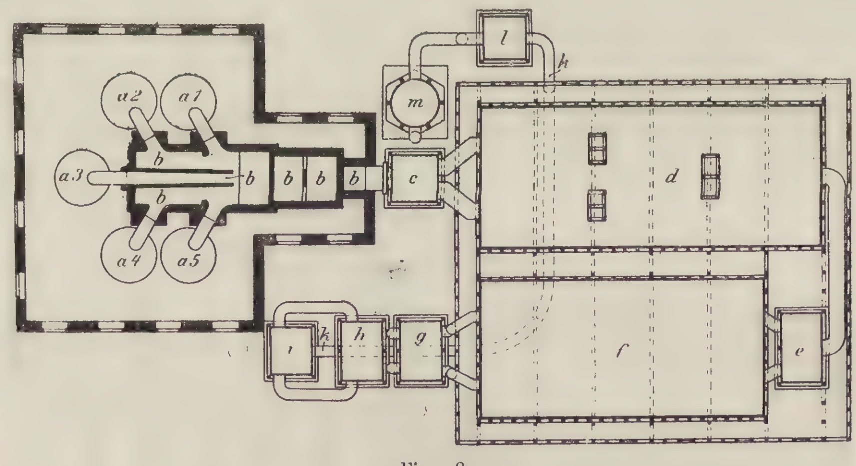


Fig. 18

L'arrosage régulier de la section complète de la tour constitue également un point d'importance capitale pour la réduction du volume à donner au Glover. Pour réaliser ce desideratum il faut munir le plafond de l'appareil d'une quantité aussi grande que possible d'orifices d'écoulement et veiller à ce que chacun d'eux reçoive pendant le même temps des quantités égales de liquide.

Pour des appareils de petites dimensions le moyen le plus simple est encore de se servir du tourniquet hydraulique et de régler l'afflux de liquide vers celui ci au moyen des robinets réglables du Dr Rabe. Lorsqu'il s'agit d'appareils plus importants un seul tourniquet ne suffit plus pour le nombre plus considérable d'orifices devenant nécessaire ; si on en employait plusieurs, il se formerait des groupes d'orifices correspondant au nombre d'appareils employés et dont l'alimentation ne serait pas la même. On a alors recours à des distributeurs à déversoir tels qu'ils sont représentés dans le traité de Lunge (*Fabrication de la soude*, à la page 478 du tome Ier de la 2e édition). Suivant le diamètre qu'on leur donne, ces appareils peuvent être munis d'une quantité de becs de déversoir aussi grande qu'il est nécessaire (*fig.* 26, 27). Malheureusement la régularité de fonctionnement des différents becs de déversoir laisse souvent à désirer. Il est préférable de disposer sur le plafond de la tour plusieurs rigoles parallèles munies de becs de déversoir et de les alimenter par un tourniquet ; on est au moins certain dans ce cas que chaque rigole reçoit la même quantité de liquide Le Dr Rabe a appliqué depuis peu un nouveau système de distribution d'acide excessivement pratique. Ce système est à marche mécanique forcée et règle l'alimentation des différents orifices de distribution avec une régularité idéale. Il n'est malheureusement pas possible à l'heure actuelle d'en publier plus long sur ce sujet.

En donnant la possibilité de réduire la hauteur du Glover le nouveau mode de construction a déjà permis de réaliser une économie sur les frais d'installation, mais cette économie s'est encore trouvée augmentée par le fait que l'appareil moderne accuse une capacité de production très élevée (de 15-20 % de la production totale).

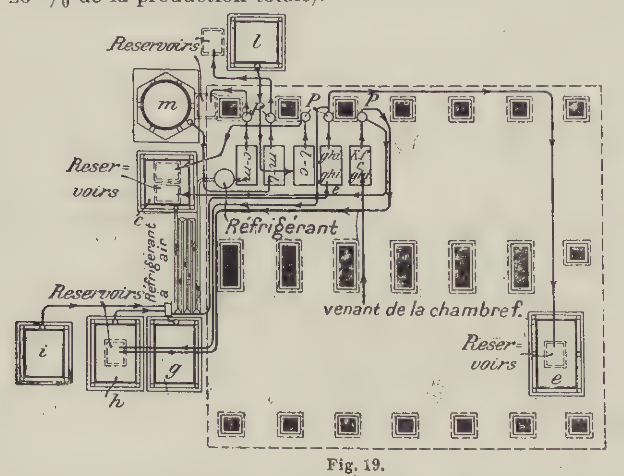


Fig. 19.

L'importance de la tour de Gay-Lussac sur le rendement qualitatif et quantitatif d'un système de chambres est tout aussi grande que celle du glover. En même temps qu'il y a lieu de recommander toujours pour cet appareil un plus grand volume de réaction (un volume allant jusqu'à 4 % du volume des chambres est encore avantageux) il faut rigoureusement tenir compte de tous les facteurs qui exercent une influence favorable sur son efficacité. Un système rationnel doit être pourvu d'au moins deux tours d'absorption. Si d'un côté l'on évite ainsi de donner aux tours une hauteur exagérée qui rendrait l'installation plus coûteuse, on a encore l'avantage de conserver au moins pendant un certain temps l'un des deux appareils en fonctionnement normal et d'éviter les pertes de salpêtre. Lorsque par suite d'irrégularités dans la conduite des chambres la réaction se propage jusque dans le premier d'entre eux. En ce qui concerne le remplissage, il y a lieu de veiller à ce que dans chacune des zones de l'appareil on n'emploie que du coke de même forme et de mêmes dimensions, de façon à obtenir une répartition régulière du remplissage et des ouvertures de passage. Ces conditions pourraient être facilement réalisées par l'emploi de sphères en poterie telles qu'on les fabrique actuellement, si ce remplissage n'avait l'inconvénient de coûter sensiblement plus cher que le coke. L'emploi des sphères creuses perforées, recommandées par Guttmann ne présente aucun avantage, car d'une part la majeure partie des ouvertures doit se déplacer pendant le chargement et d'autre part il est certain que les gaz chemineront toujours plus volontiers autour de la sphère que de se forcer un passage au travers d'une ouverture relativement petite et occasionnant par suite des frottements importants. Les gaz inactifs qui finiraient par remplir l'intérieur de la sphère, n'auraient plus guère de tendance à s'en échapper.

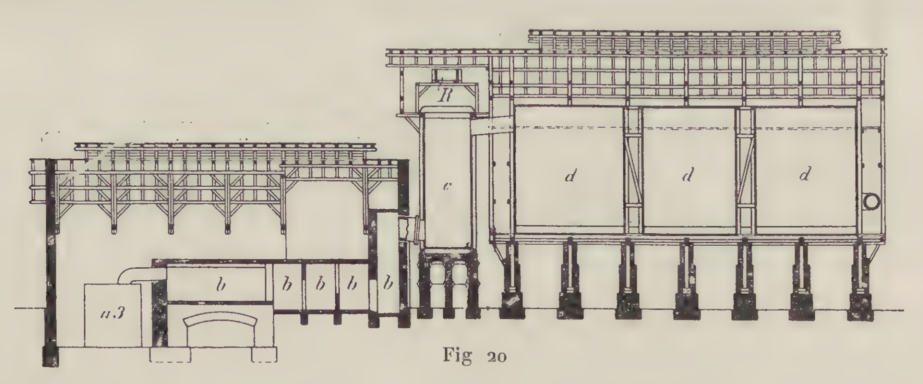


Fig 20

Les plaques perforées du système Lunge Rohrmann ont donné d'excellents résultats pour le remplissage du premier Gay-Lussac et ont permis en outre d'en réduire sensiblement la hauteur. Une tour de 5-6 mètres suffit pour obtenir les mêmes résultats qu'une tour à coke de 9-12 mètres de hauteur. En même temps la perte de tirage est de 4-6 fois moins élevée que dans cette dernière.

Les capsules mentionnées plus haut, empilées d'après le principe du brevet DRP, nº 128625 sont également fort appropriées pour le remplissage des Gay-Lussac.

Pour ce qui est de l'arrosage des Gay-Lussac, tout ce qui a été dit plus haut à propos du Glover s'applique sans modifications.

L'importance du volume de réaction des tours de Glover et de Gay-Lussac ainsi que leur construction logique et bien appropriée déterminent le volume de chambre nécessaire pour réaliser une production donnée. Il sera toujours pécunièrement avantageux de diminuer ce dernier appareil au profit des deux premiers.

En ce qui concerne l'installation des chambres proprement dites, l'industrie moderne de l'acide sulfurique a tout d'abord apporté une économie sensible à leur construction extérieure.

Autrefois, en particulier en Angleterre, on établissait les chambres de plomb directement en plein air sans les recouvrir d'aucune toiture, et l'on se plaçait ainsi dans des conditions défavorables aussi

bien pour leur conservation que pour leur bonne marche. Par contre les systèmes construits en Allemagne dans ces vingt dernières années sont pour la plupart entourés de constructions massives et coûteuses. Le mode de construction appliqué dans les usines de la Rhénania tient sans aucun doute un juste milieu entre ces deux extrêmes. (Voir le travail publié à ce sujet par M. R. Hasenclever dans le n° 2 de l'année 1899 de la Chem. Ind. sous le titre suivant : *L'Etat de la fabrication de l'acide sulfurique en l'année* 1898.)

Les tours de Glover et de Gay-Lussac sont placées en plein air, leur partie supérieure seule étant recouverte d'une toiture légère. Le soubassement des chambres est constitué par des piliers en maçonnerie. Lorsque l'espace situé au-dessous des chambres de plomb doit être occupé par les réservoirs et les appareils d'élévation d'acide, aux tours on peut, en vue de protéger les appareils et les ouvriers, fermer l'espace libre entre les piliers extérieurs au moyen d'une légère paroi en maçonnerie. L'étage des chambres proprement dites est entouré par un revêtement en bois et est recouvert d'une toiture appropriée aux conditions locales, en général au carton bitumé. Un mètre carré de surface horizontale de chambres revient ainsi charpente comprise à 30-45 marks (37,5 à 56,25 francs) suivant la grandeur du système.

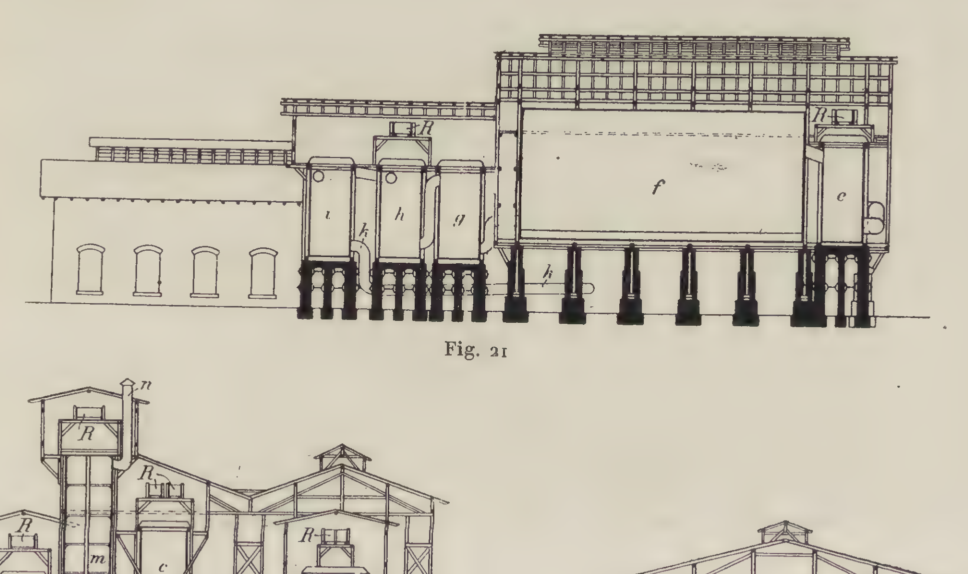


Fig. 21

Fig. 22

Fig. 23

Si la disposition de l'espace situé au-dessous des chambres de plomb le permet, il est avantageux d'y installer les fours servant à la production de l'acide sulfureux.

Il est évident que le facteur qui exerce la plus grande influence sur les frais de premier établissement d'une fabrique d'acide sulfurique est le *volume* de chambre employé pour obtenir une production donnée.

Dans les premiers temps qui suivirent l'introduction des appareils de Glover et de Gay-Lussac, lorsque ces appareils étaient encore de dimensions très restreintes et que l'on n'apportait pas à leur construction intérieure et à leur conduite les mêmes soins qu'aujourd'hui, une installation brûlant des pyrites et consommant une proportion normale de salpêtre, nécessitait jusqu'à près de 2 mètres cubes de volume de chambre par kilogramme de soufre brûlé (calculé dans l'acide produit). Au fur et à mesure que l'on augmenta les dimensions des tours et que l'on tint mieux compte de toutes les différentes conditions à réaliser, ce chiffre baissa constamment ; actuellement on considère qu'il faut environ 1,2 m. c. par kilogramme de soufre brûlé, à moins que l'on ne travaille avec une consommation anormale de salpêtre.

Une nouvelle augmentation de la capacité de production des chambres de plomb fut obtenue par l'emploi de ventilateurs pour la mise en mouvement des gaz. Ceux-ci permettent de maintenir une pression plus élevée dans les chambres car ils assurent une vitesse régulière des gaz et permettent de se tenir aux environs du maximum admissible pour cette dernière.

Lorsque les chambres sont reliées à une cheminée ou évacuent à l'air libre, on ne peut pas se rapprocher autant que cela de la limite maxima de vitesse admise pour les gaz car, en raison des condi-

tions essentiellement variables du tirage, on risquerait trop facilement de voir la marche de l'installation gênée par la production de la réaction dans le Gay-Lussac.

L'emplacement le plus favorable pour les ventilateurs serait sans doute en tête du Glover si à cet endroit la température élevée et les poussières entraînées ne condamnaient ces appareils à une destruction rapide. On pourrait encore très bien les placer à la suite du Glover si le plomb durci employé jusqu'à présent pour leur construction, ne se corrodait pas très rapidement par l'action des gaz dont la température est encore élevée à cet endroit et qui contiennent des acides nitreux en grande quantité, sans parler d'autres facteurs nuisibles. On les place donc en général avant le Gay-Lussac.

MM. S. March Söhne, de Charlottenburg, construisent depuis quelques années un modèle de ventilateur en grès tout à fait excellent ; les résultats obtenus avec cet appareil pour d'autres emplois, permettent de conclure qu'il pourra sans crainte être intercalé entre le Glover et la première chambre. Des essais dans ce sens vont être faits et il serait alors avantageux, pour des systèmes un peu importants, d'installer deux ventilateurs, le premier entre le Glover et la première chambre, le deuxième en tête du Gay-Lussac.

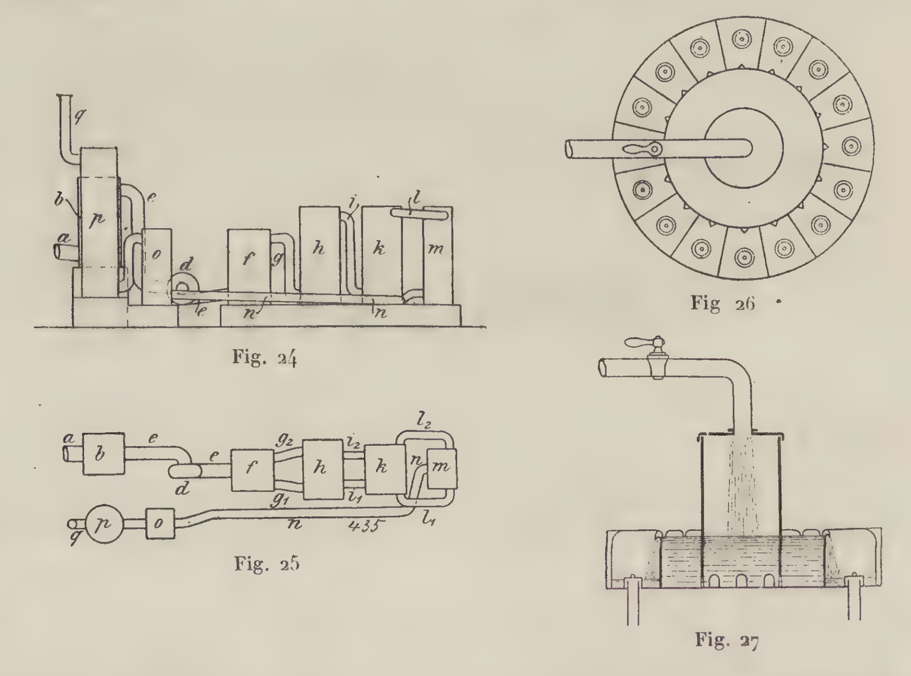


Fig. 24

Fig. 25

Fig. 26

Fig. 27

Lorsqu'on dispose de systèmes très longs mais de faibles dimensions transversales, par exemple dans le cas assez fréquent où une installation tout d'abord petite a été agrandie peu à peu par l'augmentation successive de nouvelles chambres, on remarque souvent, surtout lorsque la dénivellation, et par suite, le tirage des fours vers le Glover et les chambres est faible, que la marche des chambres a une allure paresseuse, qu'il se produit beaucoup d'acide hypoazotique et que par suite la consommation de salpêtre est élevée. Dans ces cas-là, un ventilateur utilisé d'une façon logique rend les plus grands services en ramenant la consommation de salpêtre à la normale tout en augmentant la production.

Il va de soi que lorsque le mouvement des gaz est forcé, le système ne peut produire son effet maximum qu'autant que l'excès de chaleur de réaction a été éliminé du procédé. Un Glover bien étudié, de section suffisante pour pouvoir amener à la rencontre des gaz une quantité suffisante de liquide d'arrosage, un remplissage approprié, prolongeant le contact entre le liquide et les gaz aussi longtemps que possible, auront pour effet d'empêcher les gaz de pénétrer dans la chambre en emportant avec eux un excès de chaleur de réaction.

La chaleur de réaction des chambres a du reste été mise à profit récemment pour l'évaporation de la quantité d'eau nécessaire à la marche du procédé. En particulier, dans les contrées chaudes, on a réussi à maintenir des températures normales dans l'intérieur des chambres en y injectant de l'eau au moyen de pulvérisateurs. On a réalisé ainsi une économie sensible par la suppression des frais de production de vapeur.

Dans son système tangentiel le Dr Meyer obtient également de très bons résultats par l'emploi d'un faisceau tubulaire suspendu au plafond de la chambre et refroidi par un courant d'eau. Le refroidissement le plus simple et le plus économique est réalisé par l'emploi des tours à plateaux du système Lunge-Rohrmann. Ces tours remplacent en même temps un certain volume de chambre et permettent un refroidissement intensif par arrosage. Une tour contenant 12 étages de plateaux écartés l'un de l'autre de 200 millimètres permet avec la plus grande facilité d'abaisser la température des gaz de 80° à 40° centigrades tout en n'employant qu'une quantité moyenne de liquide.

Il a été fait mention plus haut du système tangentiel de Meyer. Ce procédé marque un progrès économique sensible par rapport aux anciens procédés des chambres de plomb.

Tandis qu'avec des systèmes ordinaires de 3 chambres égales, on n'obtenait (d'après différentes mesures faites par Niedenführ) que 2,5-3,5 kil. d'H^2SO^4 par mètre cube de volume de réaction dans la première chambre, 1,75-2,25 kil. dans la seconde et 0,8-1,25 dans la troisième, le système de Harburg composé de 3 appareils tangentiels de mêmes dimensions produit 4,4 ; 4 et 1,1 kil. d'acide par mètre cube.

Ces chiffres permettent de tirer les conclusions les plus favorables en ce qui concerne la valeur de l'hypothèse émise par Meyer. Cependant le maximum de production par unité de volume réalisé jusqu'à ce jour a été obtenu au moyen de la tour à plateaux du système Lunge-Rohrmann qui s'est par suite répandue très rapidement au cours de ces dernières années.

Il n'est malheureusement pas encore possible à l'heure actuelle de fournir des données sur sa capacité de production lorsqu'elle est installée immédiatement à la suite du Glover, en remplacement d'un certain volume de chambre.

Par contre, un appareil, monté entre la première et la deuxième chambre d'un système composé de 3 chambres égales, fournit environ 130 kilogrammes par mètre cube de volume occupé par les plateaux (de 10 centimètres d'écartement) et un appareil placé à la suite des chambres produit encore environ 24 kilogrammes de monohydrate par 24 heures.

Il y a quelque temps, on construisit un système composé uniquement de tours dont le remplissage était fait au moyen de cônes du système Plath. Les résultats ne furent guère satisfaisants au point de vue de la consommation de salpêtre. La cause doit sans doute en être cherchée dans le fait qu'en raison des dimensions trop étroites des tours on ne pouvait arriver à se rendre maître de la température trop élevée de la réaction. Depuis que l'on se sert de tours à plateaux, on a appris à remédier à cet inconvénient par l'adoption de sections plus grandes et par un arrosage plus intense auquel rien ne s'oppose plus. On ne voit donc pas quelles sont les raisons qui empêcheraient la réalisation rationnelle du procédé dans un système composé uniquement de tours. Nous montrerons dans la suite de ce travail de quelle façon il convient d'établir un système de ce genre.

Jusqu'à présent on combine dans la pratique les tours à plateaux avec les chambres de plomb. Au début, on les plaçait comme tours intermédiaires entre deux chambres. Cependant l'expérience a montré qu'il fallait alors leur donner une section très considérable qui rendait l'installation coûteuse, à moins de compenser les pertes de charge occasionnées par les plateaux en donnant aux gaz une vitesse anormale dans les appareils suivants. Cette disposition entraînait une mauvaise utilisation du volume de réaction en même temps qu'une consommation de salpêtre élevée. Dans ces derniers temps, Niedenführ a donc placé les tours à plateaux à la suite du système des chambres proprement dites et a obtenu ainsi des résultats excellents sous tous les rapports. C'est ainsi qu'en 1900, à l'usine de produits chimiques de Schöningen, la production, qui n'était jusque-là que de 6 750 kilogrammes d'acide des chambres, a été amenée à près de 10 000 kilogrammes par 24 heures par l'adjonction d'une tour de queue de 192 plateaux. Comme l'appareil complet, y compris les fours de grillage nécessités par l'augmentation de la production, n'a coûté qu'environ 13 000 marks (16 250 francs), l'acide produit en plus n'a supporté de ce fait qu'une dépense de 0 m. 25 (0 fr. 312) par 100 kilogrammes de monohydrate, en comptant un amortissement et un intérêt de la dépense égaux à 12 %.

La consommation de salpêtre par 100 kilogrammes de monohydrate ne s'élevait qu'à 0,8 à 0,9 %.

Dans un système installé dans la haute Silésie, comportant un volume de chambres de 7 000 mètres cubes et produisant, grâce à une marche forcée et à une consommation de salpêtre élevée, environ 160 000 kilogrammes de H^2SO^4, la production journalière a été augmentée de 9 000 kilogrammes de monohydrate par l'adjonction de 3 tours à plateaux de 150 mètres cubes de volume total contenant 960 plateaux. En même temps, la consommation de salpêtre s'est abaissée d'environ 40 %. Il y a environ 4 mois, sur les conseils de Niedenführ, on adjoignit à cette installation un ventilateur qui fut placé entre la dernière tour à plateaux et le Gay-Lussac et l'on augmenta ainsi la production primitive de 12 000 kilogrammes H^2SO^4.

Dans des installations de petites ou de moyennes dimensions, on ne fera donc suivre le Glover que d'une seule chambre, comme l'indique du reste aussi M. Meyer dans son étude (publiée dans la *Zeitschrift für angewandte Chemie*, 1900, p. 1245) sur la réforme du procédé des chambres de plomb, et l'on installera des tours à plateaux à la suite. Dans les systèmes très importants, on peut installer à la suite d'une grande chambre une tour de large section munie d'un nombre restreint de plateaux relativement écartés et derrière celle-ci une deuxième petite chambre suivie d'un nombre suffisant de tours de queue. Pour la production de 20 000 kilogrammes d'acide comptés sous forme de monohydrate, prise pour base de ces calculs comparatifs, il y aurait lieu d'après Niedenführ de construire une installation rationnelle telle qu'elle est par exemple représentée par les figures 18-23.

On suppose que la matière première soufre est de la pyrite même que l'on grille dans 5 fours mécaniques a_1 a_2 a_3 a_4 et a_5.

Les gaz de grillage se réunissent dans les carneaux ou chambres à poussières *b*. Pour compenser les pertes de charge produites par ces dernières, on n'amène les gaz au Glover *c* qu'après leur avoir rendu par une dénivellation appropriée un tirage suffisant. De là ils pénètrent dans la première chambre *d* de 1 820 mètres cubes de capacité qui est munie d'un certain nombre de cheminées à air, ou mieux, du système de refroidissement par rigoles à circulation d'eau, proposé par le Dr Meyer.

A la chambre *d* succède la première tour *e* munie de 10 étages, de 28 plateaux chacun, écartés de 30 centimètres l'un de l'autre. Sa section est de 4,5 × 2,7 m. comptés de plomb à plomb.

Puis vient une deuxième chambre *f* de 1 516 mètres cubes de capacité et enfin trois nouvelles tours *g*, *h* et *i*. La tour *g* contient 12 étages de 24 plaques écartées de 20 centimètres, sa section est de 4 mètres × 2,7, *h* contient 14 étages de 24 plaques écartées de 20 centimètres, sa section est de 4 mètres × 2,7 et *i*

contient 18 étages de 20 plateaux écartés de 10 centimètres, sa section étant de 3,3 m. × 2,7. Les gaz restants sont ensuite amenés au moyen d'une longue conduite *k* vers une tour à plateaux (*l*) précédant le Gay-Lussac (20 étages de 16 plaques chacun, section de 2,7 × 2,7) et vers le Gay-Lussac proprement dit, pour l'absorption des vapeurs nitreuses. Le ventilateur dont l'emploi est utile pour amener le mouvement des gaz doit être intercalé dans la conduite reliant la tour *l* au Gay-Lussac *m*. Pour un système ainsi construit, dont le volume de réaction correspond à des données d'expérience pratique, on peut compter les frais de premier établissement suivants (ces frais ont pour base les prix admis pour un système construit d'après les anciens procédés) :

1. Terrain 1 850 mètres carrés à 20 marks (25 francs)	37 000 marks	46 250 francs
2. Bâtiments, environ	34 000 »	42 500 »
3. Chaudières et machines	16 000 »	20 000 »
4. Fours de grillage (Système Herreshoff) et canaux	50 000 »	62 500 »
5. Chambres et fours	98 000 »	122 500 »
Total	235 000 marks	293 750 francs

L'amortissement des bâtiments et appareils étant compté à 7 1/2 % et l'intérêt du capital de premier établissement de ceux-ci ainsi que du terrain à 5 %, il en résultera une dépense annuelle de 26 600 marks (33 250 francs) correspondant à une dépense d'amortissement et d'intérêt de 36 m. 4 (0 fr. 455) par 100 kilogrammes de produit compté comme monohydrate.

Les chiffres ci dessus indiquent les frais de premier établissement d'une usine d'acide sulfurique en tenant compte de l'économie de volume de réaction pratiquement réalisée par l'emploi des tours à plateaux. Si l'on se borne à l'évaluation du prix d'une chambre construite d'après le système Meyer et à laquelle serait adjointe la quantité voulue de tours à plateaux, on arrive naturellement à des chiffres encore plus bas.

Ainsi qu'il en a été fait mention plus haut, il paraît parfaitement réalisable, d'après les expériences faites par Niedenführ, de construire des systèmes à marche rationnelle *composés uniquement de tours* de réaction. Les figures 24 et 25 donnent une idée de ce que serait une semblable installation pour une production journalière d'environ 7 200 kilogrammes d'acide compté comme H^2SO^4.

Les gaz provenant des fours de grillage ou plutôt des chambres à poussières entrent par *a* dans une tour de tête *b*, puis se rendent par le conduit *c* vers le ventilateur *d* qui les chasse, par la conduite *e*, vers la tour dénitrante *f*. Cet appareil est alimenté par de la nitrose et de l'eau chaude ou de l'acide dilué ; il est conduit de telle façon qu'il fournisse un acide dénitré titrant environ 54° Bé. Le surplus d'acide nitrique nécessaire à la marche est également introduit par *f*. Le remplissage de la tour se fait au moyen des mêmes matériaux résistant aux acides que ceux employés pour le Glover. Le remplissage par des capsules très serrées est à recommander. Une partie de l'acide retirée de *f* sert à arroser la tour *b*. Cet appareil présente comme le Glover une interruption dans le remplissage de façon à ce que l'on puisse retirer les étages inférieurs en cas d'engorgement. Ce remplissage doit naturellement présenter de larges ouvertures pour le passage des gaz. En traversant l'appareil *b*, l'acide s'y concentre et purifie les gaz tout en les refroidissant suffisamment pour qu'ils puissent être évacués plus loin au moyen d'un ventilateur. Après avoir dénitré la nitrose en *f*, ils se rendent par les tuyaux g_1 et g_2 vers la première tour à plateaux *h*. Les tuyaux g_1 g_2 ainsi que les tuyaux de communication i_1 i_2, i_3 sont munis de robinets d'injection de vapeur. La tour à plateaux *h* comporte 12 étages de 24 plateaux chacun, montés avec des intervalles triples. La tour suivante K reçoit 18 étages de 20 plateaux montés à intervalles doubles. Tandis qu'en K les gaz pénètrent à la partie inférieure et sortent à la partie supérieure, ils entrent par le haut de la dernière tour de production *m* et la quittent en bas par la conduite *n*. L'expérience a montré que cette disposition assurait le meilleur fonctionnement de la tour de queue et des appareils qui le précèdent. Le remplissage de *m* est fait au moyen de 30 étages de 12 plateaux montés à intervalles simples.

Les gaz débarrassés de leur acide sulfurique pénètrent par le tuyau *n* dans la tour *o* qui précède le Gay-Lussac et qui renferme 16 étages de 9 plateaux. De là ils se rendent dans la tour à coke *p*, puis s'échappent finalement à l'air libre par le tuyau *q*.

On débarrasse l'acide qui s'écoule de la tour *b* précédant le Glover d'une grande partie des impuretés qu'il contient en se servant d'un réfrigérant à air.

Le système décrit ci-dessus est prévu pour une combustion journalière de 2 500 kilogrammes de soufre. La production se répartirait de la façon suivante sur les différents appareils :

1. Tour *l* renfermant 288 plateaux produisant chacun 11 kilogr.	3 168 kilogr. monohydr.
2. » *k* » 360 » » » 7 »	2 520 » »
3. » *m* » 360 » » » 1,75 »	630 » »
Production des Glover et éventuellement des Gay-Lussac	882 » »
Production totale de l'installation, environ	7 200 kilogr. monohydr.

Les frais d'installation s'établiraient à peu près de la façon suivante :

1. Terrain, 350 mètres carrés à 20 marks (25 francs)	7 000 marks	8 750 francs
2. Bâtiments, environ	6 000 »	7 500 »
3. Chaudières, machine à vapeur, ventilateur	8 500 »	10 625 »
4. Fours de grillage pour pyrite menue et chambres à poussières	14 500 »	18 125 »
5. Tours	48 000 »	60 000 »
Total	84 000 marks	105 000 francs

Si l'on admet le taux d'amortissement et d'intérêt indiqué précédemment, on voit que le prix de revient de l'acide sera grevé par ce fait de o m. 384 (o fr. 48) par 100 kilogrammes de produit compté comme monohydrate.

Si donc, en considérant des systèmes destinés à de faibles productions journalières (7 200 kilogrammes H^2SO^4) et composés uniquement de tours, nous sommes arrivés à une dépense supérieure de 2 marks (o fr. 025) seulement à celle nécessitée par une installation produisant 20 000 kilogrammes de monohydrate par jour et composée de tours combinées avec des chambres de plomb, nous voyons que la voie est ouverte pour la réduction des frais d'amortissement et d'intérêt à une valeur extrêmement réduite, même lorsqu'il s'agira de petites installations.

Il est évident que les frais de réparation des systèmes combinés de chambres de plomb et de tours seront également moindres que ceux dont il faut tenir compte pour les systèmes plus anciens, composés exclusivement de chambres de plomb.

Le tableau suivant résume les résultats de l'investigation ci dessus en ce qui concerne le prix de revient (par 100 kilogrammes comptés comme monohydrate) de l'acide sulfurique non concentré fabriqué d'après la méthode des chambres, d'une part en considérant leur ancien mode d'établissement, d'autre part en considérant les méthodes de constructions nouvelles et modernes.

Dans le tableau indiqué, la dépense de salpêtre représente 8-9 % du prix de revient du produit. Cette dépense disparaît sans doute dans les procédés à l'anhydride mais elle est remplacée par d'autres non moins importantes comme nous le verrons par la suite.

Les méthodes de fabrication de l'acide par les procédés d'anhydride considérées actuellement comme ayant fait leurs preuves sont : Celle de la « Badische Anilin et Sodafabrik », celle des « Hœchster Farbwerke », celle du Dr Rabe et celle des « Usines de zinc anciennement Grillois ». Il faut ajouter encore celle du « Verein chemischer Fabriken » de Mannheim. Toutes, sauf cette dernière, sont basées sur les travaux célèbres de Winkler, ce maître génial de la science chimique inorganique. C'est en 1875 que ces travaux furent livrés à la publicité par un article bien connu du « Dinglers Polytechnisches journal ».

Quoique, à ce moment-là, l'acide sulfureux dont se servait Winkler pour son procédé de contact fût obtenu par la décomposition de l'acide sulfurique, on sait actuellement qu'il s'occupa également, dans la suite des recherches qu'il fit aux mines de Freiberg, de traiter les gaz provenant directement des fours de grillages. Les circonstances particulières de sa situation officielle l'empêchèrent seules de publier d'autres documents sur ce sujet. Hasenclever a du reste également fait, au cours de l'année 890, une application pratique des procédés de contact pour le traitement des gaz de grillage des blendes et, bien qu'il ait plus tard abandonné ce procédé pour des raisons qu'il n'y a pas lieu d'élucider ici, il fut à même, néanmoins, d'acquérir une connaissance très approfondie des conditions nécessaires pour en amener le succès.

	Anciens systèmes composés uniquement de chambres de plomb. Fours de grillage non mécaniques		Systèmes nouveaux composés de chambres de plomb (éventuellement du système Meyer) combinés avec des Tours à plateaux. Fours de grillage mécanique	
Frais de pyrites	1,28 marks	minimum jusqu'à 0,70 et plus	Eu égard aux dimensions plus petites de l'installation pas au dessus de	1,28 marks
Consommation de salpêtre	0,21 »			0,21 »
Consommation de charbon	0,19 »			0,19 »
Salaires	0,225 »			0,165 »
Réparations	0,14 »			0,12 »
Amortissement et intérêt	0,583 »			0,364 »
100 kilogrammes d'acide compté comme monohydrate coûteront donc sans les frais généraux	2,628 à 2,745 marks Dans le cas fréquent où les frais d'installation sont plus élevés, ce chiffre s'élèvera proportionnellement.		2,329 marks Dans le cas où l'on réduit encore le volume des chambres en les remplaçant par des tours de réaction, ce chiffre peut s'abaisser encore.	

Il n'y a guère moyen, autant qu'il est possible de se prononcer actuellement sur la question, d'installer une fabrique d'anhydride d'après l'un quelconque des procédés existants pour moins de 400 000 marks (500 000 francs), étant donné que la production journalière doit être de 20 000 kilogrammes de monohydrate. Dans cette somme, le prix d'acquisition du terrain est compté pour environ 37 000 marcks (46 250 francs) car la superficie nécessaire doit être à peu près la même que pour l'installation composée de chambres et de tours dont il a été question plus haut, soit : 1 852 marks à 2 000 marks (2 315 francs à 2 500 francs). Si l'on compte comme précédemment un taux d'amortissement de 7 1/2 % pour les constructions et un intérêt de 5 % pour le capital, il en résultera une dépense d'au moins o m. 67 (o fr. 83) par 100 kilogrammes d'acide compté comme monohydrate. Les licences demandées par les inventeurs des différents procédés varient pour la production indiquée entre 75 000 et 150 000 marks (93 750 à 187 500 francs). Il n'y a donc pas lieu de tenir compte de conditions plus élevées, qui pourraient être faites et qui du reste ne trouveraient guère d'amateurs. Le taux de l'intérêt et de l'amortissement qui réultent de ces sommes s'élève pour 100 kilogrammes H^2SO^4 à 10 m. 4-20 m. 9

(13-26 fr.) On considère que les meilleurs rendements obtenus atteignent 97-98 % de l'acide sulfureux mis en œuvre. En admettant que ce chiffre soit une moyenne et en tenant compte du soufre perdu dans les résidus, on trouvera que le prix de la matière première par 100 kilogrammes de monohydrate sera le même qu'avec le procédé des chambres, c'est-à-dire 1 m. 28 (1 fr. 60), étant donné que le prix de la pyrite à 50 % est toujours de 2 marcs (2 fr. 50) après déduction de la valeur des résidus.

La consommation de charbon avec le procédé de contact dépend de la force nécessitée : par la mise en mouvement des gaz, par la circulation des acides et par la consommation de chaleur de l'appareil de contact

La méthode du Dr Rabe est de toutes les méthodes employées celle qui exige le moins de force. Ceci tient aux conditions particulières de son fonctionnement et de la mise en œuvre de son appareillage. Elle consomme environ 6-7 kilogrammes de charbon par 100 kilogrammes de monohydrate, mais ce chiffre pourrait être abaissé par l'emploi de moyens générateurs de force plus rationnelle et par la réalisation de systèmes mécaniques mieux appropriés. Il en est à peu près de même de la dépense de force nécessitée par la circulation des acides. La dépense de combustible du four de contact ne s'élève, pour des systèmes produisant environ 6 500 kilogrammes de monohydrate, qu'à environ 8 % et moins, elle sera donc encore plus faible pour des systèmes produisant 20 000 kilogrammes. Les consommations les plus avantageuses dont on ait connaissance sont de 20-25 % de combustible.

Il faut donc à l'heure actuelle compter une consommation moyenne de 22 % de charbon, ce qui correspond à une dépense d'environ 0 m. 325 (0 fr. 40) par 100 kilogrammes de monohydrate si le prix du charbon est de 16 marks (20 francs) la tonne.

La main-d'œuvre nécessaire pour la production de vapeur, la conduite des fours de grillage, l'adduction des pyrites et l'évacuation des résidus, est la même que pour les chambres de plomb, c'est-à-dire qu'avec des fours de grillage mécanique il faudra 9 hommes, et qu'avec des fours ordinaires à main il faudra 13 hommes Par contre, tandis que la conduite des chambres ne nécessite que 2 hommes par 24 heures lorsque l'élévation de l'acide se fait automatiquement, il en faut 6 dans une installation d'anhydride, et au minimum 4, rien que pour la production proprement dite de l'acide.

En conséquence, dans une installation produisant 20 tonnes de monohydrate, la main-d'œuvre variera entre 13 et 17 hommes, ce qui, à 3 marks (3 fr. 75) par homme, correspond à une dépense de 0 m 195-0 m. 255 (0 fr. 24 à 0 fr. 32) par 100 kilogrammes de monohydrate.

On ne possède pas encore à l'heure actuelle de données d'expérience portant sur une période de travail prolongée, en ce qui concerne les frais de réparations nécessités par les procédés d'anhydride. Cependant il ne faudrait pas compter qu'ils soient moins élevés que pour le procédé des chambres de plomb.

Il ressort de l'examen ci-dessus que les frais de fabrication de 100 kilogrammes de monohydrate par les procédés d'anhydride s'établissent de la façon suivante :

	Chiffre le plus favorable pour 100 kg. H^2SO^4	Chiffre le moins favorable pour 100 kg. H^2SO^4
Pyrite	1,28 marks	1,28 marks
Charbon	0,16 »	0,352 »
Main-d'œuvre	0,195 »	0,255 »
Réparations	0,12 »	0,14 »
Amortissement et intérêt :		
a) de l'installation et du terrain	0,67 »	0,67 »
b) de la licence	0,104 »	0,209 »
100 kg. H^2SO^4 coûtent sans frais généraux	2 529 marks	2 906 marks

Il faut encore mentionner que la marche des chambres exige moins de surveillance en ce qui concerne la partie chimique que les procédés d'anhydride et que ces derniers comportent par conséquent des frais généraux un peu plus élevés. Il faut également tenir compte de la petite dépense nécessitée par la dilution de l'acide fumant, pour l'amener à 50° ou 60° Bé.

La comparaison de ces chiffres avec ceux que nous avons établis précédemment pour l'acide des chambres, c'est-à-dire 2 m. 329-2 745 par 100 kilogrammes H^2SO^4 (2 fr. 91-3 fr. 43) montrent jusqu'à l'évidence, qu'à l'heure actuelle, il ne peut être question pour la nouvelle méthode d'entrer en concurrence avec l'ancienne pour la production de l'acide non concentré.

Examinons maintenant les facteurs qui entrent en ligne de compte pour la préparation de l'acide *concentré*.

Si cet acide doit être préparé au moyen d'anhydride, le prix de revient calculé plus haut ne sera guère modifié d'une façon appréciable par la mise au degré de l'acide fumant. On pourra donc négliger la dépense à faire pour amener le produit à la teneur de monohydrate voulue.

Par contre, lorsqu'il s'agit de concentrer par évaporation l'acide à 50° ou 60° obtenu dans les chambres, il faut un matériel spécial dont l'installation exige un capital supplémentaire.

Depuis de longues années, cette concentration s'est faite principalement dans des appareils en platine. Nous ne parlerons pas en effet des appareils en verre, employés au début, et qui n'ont plus guère qu'un intérêt rétrospectif.

Le poids de platine nécessaire pour une production de 20 000 kilogrammes d'acide compté comme monohydrate varie beaucoup avec le mode de construction des appareils et l'épaisseur de leurs parois. On compte de 60 à 100 kilogrammes lorsqu'il s'agit de produire de l'acide ordinaire à 66°, contenant

93 °/₀ de monohydrate. Les appareils les plus recommandables sont les appareils en platine-or qui n'éprouvent qu'une usure minimum.

Etant donnés les prix actuels des bâtiments, des appareils en platine, des capsules en plomb, des fours et des accessoires, une installation capable de produire par 24 heures 20 000 kilogrammes d'H^2SO^4 sous forme d'acide à 93 °/₀ exige un capital de 140 000 à 260 000 marks (175 000–325 000 fr) suivant le système de concentration adopté.

En admettant les chiffres établis plus haut comme prix de revient minimum de l'acide des chambres fabriqué avec un système moderne, on voit que les frais de transformation de 20 000 kilogrammes de monohydrate pris sous forme d'acide des chambres en acide à 93 °/₀ s'établissent de la façon suivante :

	Maximum	Minimum
20 000 kilogr. de monohydrate à 2 m. 33 par 100 kilogr. (2 fr. 91).	466,00 marks	466,00 marks
3 600 kilogrammes de charbon à 16 marks (20 francs) la tonne. .	— »	57,60 »
4 400 kilogrammes de charbon à 16 marks (20 francs) la tonne. .	70,40 »	— »
4 ouvriers à 3 marks (3 fr. 75)	12,00 »	12,00 »
Perte de platine (avec des appareils en platine-or)	0,30 »	0,23 »
Réparations	10,00 »	7,50 »
Intérêt du capital compté à 5 °/₀ et amortissement (1)	47,00 »	29,20 »
21 500 kilogrammes d'acide à 93 °/₀ de monohydrate coûtent, frais généraux compris	605,70 marks	572,53 marks
100 kilogr. coûtent donc 2 m. 66 à 2 m. 82 (3 fr. 33 à 3 fr. 52).		

L'emploi de l'appareil Kessler devient encore plus avantageux lorsqu'on se sert pour la première concentration de l'acide des chambres de capsules en plomb dispersé sur les canaux de gaz des four à pyrites.

D'après Niedenführ et Lunge (*Traité de l'industrie de la soude*) on aurait, en Allemagne, abandonné à tort ce mode de concentration préalable à cause des fuites qui se produisaient souvent dans les capsules en plomb, fuites qu'il faudrait attribuer au manque de soins dans le montage des appareils.

Dans les autres pays, en particulier dans ceux où le combustible est cher, on est arrivé à disposer les capsules d'une façon rationnelle et durable, au-dessus des fours à pyrite.

Pour la production indiquée, l'installation complète d'un appareil de concentration système Kessler, y compris les capsules en plomb disposées au-dessus des fours à pyrites et les bâtiments revient à environ 35 000 marks (43 750 francs).

Les frais de concentration s'établissent de la façon suivante par journée de travail :

20 000 kilogrammes de monohydrate sous forme d'acide des chambres, 100 kilogrammes à 2 m. 33 (2 fr. 91) . .	466,00 marks	585,00 francs
2 000 kilogrammes de coke à 16 marks (20 francs) la tonne	32,00 »	40,00 »
1 200 kilogrammes de charbon à 16 marks (20 francs) la tonne	19,20 »	24,00 »
4 ouvriers à 3 marks	12,00 »	15,00 »
Réparations (les frais de réparation afférent à l'appareil Kessler proprement dit sont très minimes et ne se montent, d'après les indications d'une fabrique anglaise bien connue, qu'à environ 0 m 17 (0 fr. 21) par 1 000 kilogr. d'acide à 93 °/₀	6,00 »	7,50 »
15 °/₀ d'amortissement et intérêt du capital de premier établissement 35 000 marks (43 750 francs)	14,60 »	1,82 »
21 500 kilogrammes d'acide à 93 °/₀ coûtent sans les frais généraux	549,80 marks	687,50 francs
100 kilogrammes	2,56 »	3,20 »

Les appareils Kessler peuvent être employés d'une façon tout aussi avantageuse lorsqu'il s'agit de produire des acides à 94-96 °/₀ de monohydrate. Pour l'acide très concentré à 97-98 °/₀ on obtient les

(1) Comme il a été tenu compte séparément de l'usure du platine, on a admis un amortissement de 3 °/₀ pour l'installation de 140 000 marks (175 000 francs) dont la marche est plus intensive et un amortissement de 1 1/2 °/₀ seulement pour l'installation coûtant 260 000 marks (325 000 francs) dont les appareils sont moins soumis à l'usure.

L'examen de ces chiffres montre que l'emploi des appareils construits avec un poids plus grand de platine, tout en occasionnant une usure et des frais de réparation moindre, exerce néanmoins une influence sensiblement plus défavorable sur le coût total du produit.

La préparation d'acide à 93 °/₀ dans des cuvettes en plomb et des appareils en fonte nécessite une dépense de combustible supérieure de 40 à 50 °/₀ à celle indiquée. De plus, comme une production aussi importante que celle dont il s'agit exige un appareillage beaucoup plus considérable, les frais de main-d'œuvre sont également augmentés dans une notable proportion. Avec les appareils en fonte, il faut, avant tout tenir compte, des frais de réparation beaucoup plus élevés qu'ils occasionnent et compter un taux d'amortissement dépassant sensiblement 10 °/₀. Dans ces conditions, on arrive avec ce mode de concentration à des prix de revient qui n'approchent que de très loin ceux que nous avons établis pour les appareils en platine. La concurrence n'est donc guère possible. Par contre, l'emploi du système Kessler s'est généralisé de plus en plus, et avec raison, au cours de ces dernières années. L'industrie anglaise en particulier en a bientôt reconnu la valeur et en a, grandement multiplié les applications.

résultats suivants par l'emploi des appareils en platine-or. Les frais de premier établissement d'une installation susceptible de concentrer à 97-98 % 20 000 kilogrammes de monohydrate, pris sous forme d'acide de chambres, s'élèvent à environ 380 000 marks (475 000 francs). La dépense journalière est la suivante :

20 000 kilogrammes de monohydrate sous forme d'acide à 50°, 100 kilogrammes à 2 m. 33 (2 fr. 91)	466,00 marks	585,00 francs
5 800 kilogrammes de charbon à 16 marks (20 francs) la tonne	92,80 »	126,00 »
6 ouvriers à 3 marks (3 fr. 75). . . , ...	18,00 »	22,50 »
Perte de platine	0,45 »	0,57 »
Réparations	20,00 »	25,00 »
8 % d'amortissement et intérêt du capital de 1er établissement	62,22 »	77,27 »
20 500 kilogrammes de produit à 97-98 % H^2SO^4 coûtent, sans les frais généraux	659,47 marks	824,33 francs
100 kilogrammes coûtent . .	3,22 »	4,02 »

20 000 kilogrammes de monohydrate sous forme d'acide à 50°.

Si l'on ne tient pas compte des frais de dilution de l'acide fumant, l'acide à 93 % H^2SO^4 préparé au moyen d'anhydride revient, d'après les chiffres maximum et minimum calculés plus haut, à 2 m. 35-2 m. 70 (2 fr. 93-3 fr. 37) l'acide à 97-98 % revient à 2 m. 47-2 m. 83 (3 fr. 08-3 fr. 55).

Nous pouvons donc établir le tableau comparatif suivant, pour le prix des 100 kilogrammes d'acide concentré.

a) Acide a 93 % H^2SO^4

Dans un appareil en platine-or		Dans l'appareil Kessler en moyenne	Par le procédé de contact	
Miuimum	Maximum		Minimum	Maximum
2,66 marks	2,82 marks	2,56 marks	2,35 marks	2,70 marks

b) Acide 97-98 % H^2SO^4

Dans un appareil en platine-or	Par le procédé de contact	
	Maximum	Minimum
3,22 marks	2,47 marks	2,83 marks

Notre étude conduit donc à la conclusion suivante :

En ce qui concerne la production d'acides à 50° et 60° Bé, un système fonctionnant d'après l'ancien procédé, mais construit d'après les principes modernes, *doit sans hésitation aucune, être considéré comme plus économique qu'un système fonctionnant d'après la méthode à l'anhydride.*

Cette dernière méthode est *plus économique* que la concentration de l'acide des chambres dans des appareils en platine pour la production *de l'acide à* 93 %.

On voit par contre que le prix de revient de l'acide concentré dans l'appareil Kessler s'équilibre parfaitement avec celui de l'acide d'anhydride, surtout si l'on considère que la moyenne de ce dernier $\frac{2 \text{ m. } 35 + 2 \text{ m. } 70}{2}$ = 2 m. 525 (3 fr. 25) ne comprend pas les frais de dilution à 93 % de l'acide fumant. La question se pose du reste encore à l'heure actuelle de savoir s'il n'y a pas lieu de compter des frais d'amortissement plus élevés que ceux que nous avons admis dans l'établissement de notre prix de revient.

Cependant, lorsqu'il s'agit de produire de l'acide à 97-98 %, on arrive à des prix de revient beaucoup plus avantageux par les méthodes à l'anhydride qu'en concentrant de l'acide des chambres dans des appareils en platine On ne change du reste rien à ce fait en n'employant, comme cela se fait fréquemment, qu'un seul appareil en platine suivi d'une ou de plusieurs chaudières en plomb.

L'étude précédente nous conduit encore à une autre conclusion. Si, en effet, l'acide des chambres produit dans des systèmes modernes, revient moins cher que l'acide d'anhydride dilué à 50°, et que les avantages de l'acide d'anhydride ne se manifestent que pour le produit concentré, il en résulte logiquement que l'*acide fort le moins cher sera celui que l'on obtiendra par la dissolution de l'anhydride dans l'acide des chambres ou mieux encore dans l'acide des chambres préalablement renforcé à 60°, dans des chaudières en plomb installées au-dessus des fours à pyrites.*

Nous donnons le calcul suivant à l'appui de cette affirmation. Pour obtenir 100 kilogrammes d'acide à 93 % il faut :

	Minimum	Maximum
33,6 kg. SO^3 = 41 kilogrammes H^2SO^4, 100 kilogrammes à 2 m. 529 (3 fr. 16) respect. 2 m. 906 (3 fr. 63)	1,037 marks	1,191 marks
66,4 kg. acide à 60° produit dans une chambre de plomb 51,8 kg. H^2SO^4, 100 kilogrammes à 2 m. 33 (2 fr. 91)	1,207 »	1,207 »
100 kilogrammes d'acide à 93 % H^2SO^4 coûtent	2,244 marks	2,398 marks

On voit donc que le produit obtenu par la dissolution d'anhydride dans de l'acide des chambres renforcé à 60° Bé revient très sensiblement moins cher que le produit obtenu par l'anhydride pur.

Ceci est également vrai pour l'acide à 97-98 % et pour l'acide à 100 %

Aussi longtemps que l'industrie de l'acide sulfurique concentré aura à compter avec cet état de choses, les fabricants conserveront leurs chambres de plomb pour la production de l'acide concentré. Ils ne produiront que la quantité d'anhydride qui leur sera nécessaire pour amener l'acide des chambres au degré voulu. Toutefois il sera nécessaire d'augmenter la production des anciennes installations par une meilleure utilisation du volume des chambres en se servant, pour cela, des moyens offerts par la technique moderne. On s'assurera ainsi un prix de revient peu élevé, par la diminution des frais d'amortissement, de main-d'œuvre, de réparation, etc., etc.

Dans cet ordre d'idées, il reste encore beaucoup à faire, en particulier en Allemagne où bon nombre d'installations sont de modèles surannés et mal utilisées.

Si, par suite des dimensions trop petites de l'installation, on ne peut songer à adjoindre une fabrique d'anhydride au système des chambres de plomb existant en raison des frais de premier établissement proportionnellement trop élevés qui seraient nécessaires pour cela, on peut toujours se servir du système de concentration Kessler pour l'obtention d'acides titrant jusqu'à 95 %. Les prix de revient obtenus permettant de soutenir facilement la concurrence, plusieurs producteurs d'acide des chambres pourraient aussi se syndiquer pour la construction en commun d'une fabrique d'anhydride. Ils assureraient ainsi la position commerciale de cette dernière.

Les études ci-dessus ont démontré que le procédé des chambres, tel que les méthodes modernes permettent de l'envisager aujourd'hui, repose sur une base solide vis-à-vis du procédé d'anhydride. Cette position se consolidera encore le jour où, dans les milieux intéressés, on se résoudra à prendre modèle sur la technique de l'industrie de l'anhydride, et où l'on s'appropriera les données mises en lumière par celle-ci. L'un des éléments dont dépend l'économie de ce procédé est l'utilisation rationnelle de la chaleur de réaction. Si dans le procédé des chambres, on faisait de sérieux efforts dans ce sens, de façon à utiliser la chaleur dégagée par la combustion des pyrites pour la concentration de l'acide des chambres, il se pourrait que l'ancien procédé reconquît aisément son rang primitif même pour la fabrication des acides concentrés.

Quoique de nombreux essais aient déjà été tentés en vue de l'utilisation de la chaleur de grillage des pyrites pour la concentration de l'acide, ces essais n'ont pas pour la plupart été poussés avec suffisamment d'énergie ou de connaissance de cause. Ce n'est que tout récemment que l'on paraît avoir obtenu des résultats réellement pratiques par l'emploi du procédé Zanner.

Ce procédé consiste à installer dans les canaux à gaz des fours à pyrites, des capsules en fonte, doublées intérieurement de plaques de poterie, dans lesquelles la concentration s'effectue par le moyen de la chaleur du grillage. On évite que le produit ne soit mouillé par les poussières entraînées en couvrant les appareils d'une façon appropriée. Cette couverture permet cependant aux vapeurs de se dégager dans le carneau et de là dans le Glover. Si l'on a soin d'établir un carneau de réserve, on a l'avantage de pouvoir accéder facilement aux appareils de concentration sans gêner la marche continue des fours et des chambres avec une dépense d'à peine 1 000 marks. Zanner produit dans un système de chambres de plomb 2 500 kilogrammes d'acide à 93-94 % par 24 heures et même de l'acide plus concentré en quantité proportionnellemeut moindre. On peut naturellement augmenter cette production en augmentant les appareils d'évaporation.

Si l'on admet que le capital nécessaire pour une installation rationnelle de ce système de concentration s'élève même à 4 000 marks (5 000 francs) pour une production journalière de 5 000 kilogrammes, le prix maximum de l'acide concentré s'établira de la façon suivante, les prix de l'acide des chambres étant ceux calculés précédemment :

4 650 kilogrammes de monohydrate pris sous forme d'acide des chambres, 100 kilogrammes = 2 m. 33 (2 fr. 91)	108,34 marks	Ces chiffres étant évalués très largement
2 ouvriers à 3 marks (3 fr. 75)	6,00 »	
Réparations	6,00 »	
20 % d'amortissement et intérêt des frais de premiers établissement	2,40 »	
5 000 kilogrammes d'acide à 93 % coûtent donc dans des conditions défavorables	122,74 marks	
100 kilogrammes	2,45 »	

Ces chiffres, calculés en se plaçant dans les conditions les moins avantageuses, fournissent la meilleure preuve de la valeur de l'idée de Zanner en ce qui concerne la production de l'acide concentré, en partant de l'acide des chambres.

Il serait également intéressant d'essayer d'appliquer à cette méthode le système d'évaporation de l'acide sous pression, réduite de façon à obtenir des productions supérieures au moyen de la chaleur dégagée par la combustion des pyrites.

Quelque grande que soit la considération imposée à l'esprit par la somme de travail intellectuel dépensée pendant plus d'un siècle pour amener le procédé des chambres de plomb au degré de perfection qu'il atteint aujourd'hui, on ne peut cependant pas nier que la réalisation pratique des nouvelles méthodes d'anhydride, en un laps de temps dont la brièveté est faite pour surprendre, témoigne d'une activité beaucoup plus intense dont la technique si hautement développée doit être attribuée à une étude plus scientifique de la question.

Notre souhait en terminant est que cette constatation puisse servir de stimulant à tous ceux de nos

confrères qui s'occupent actuellement de l'industrie de l'ancien procédé et qu'elle nous fasse enfin reconnaître à tous le mérite de Lunge, ce grand maître de notre spécialité, à l'esprit énergique et actif et au savoir considérable duquel nous sommes en grande partie redevables des connaissances qui ont permis au cours de ces dernières années d'amener le procédé des chambres de plomb au degré de perfection qu'il réalise et lui permettent d'occuper aujourd'hui une position honorable vis-à-vis du procédé de contact.

Sur les modifications apportées aux chambres de plomb.

Par **M. Th. Meyer.**

(*Zeitschrift für angewandte Chemie,* 1901, p. 1245.)

Il n'y a peut-être rien, dans le domaine de l'industrie, qui soit plus intéressant que la lutte des anciens procédés contre les nouvelles méthodes basées sur les progrès de la science. On le sait, la fabrication de l'acide sulfurique donne aujourd'hui ce spectacle au monde scientifique attentif. La plus ancienne et la plus importante des fabrications de la grande industrie chimique, le procédé dit des chambres de plomb, qui s'est très peu modifié jusqu'ici, est, à l'heure actuelle, sérieusement menacé par un concurrent tout récent, basé sur les théories de la chimie physique, le procédé de contact Il n'a pas encore gagné beaucoup de terrain, il ne porte jusqu'ici que sur les acides fortement concentrés.

Pour vaincre, il faut savoir prendre des leçons de l'ennemi. Pourquoi n'agirait-on pas ainsi en faveur des chambres de plomb ? pourquoi ne pas employer les moyens auxquels le procédé de contact doit son succès.

On sait, depuis la publication des brevets de la Badische Anilin und Sodafabrik et des Höchster Farbwerke, que le point principal qui a permis de rendre viable le procédé de contact est le maintien d'une température constante dans les appareils. Une fois les appareils construits dans ce but, une foi qu'ils ont permis, en chauffant préalablement les gaz à combiner et en éliminant partiellement la chaleur due à la réaction, d'opérer isothermiquement, le procédé est devenu utilisable en pratique et rémunérateur. A chaque réaction correspond une température à laquelle sa vitesse est maximum. Pour la réaction

$$SO^2 + O = SO^3,$$

obtenue catalytiquement par le platine, cette température est déterminée exactement. Pour la réaction qui se passe dans les chambres.

$$SO^2 + O + H^2O = SO^4H^2.$$

— suivant la théorie de Lunge, on doit ici faire abstraction de la formation intermédiaire d'acide nitrosylsulfurique et considérer l'acide nitrique comme un moyen de catalyse — pour cette réaction, on ne connaît pas encore la température favorable. Il est difficile de la mesurer en raison de la grande chaleur de formation de l'acide des chambres. En étudiant l'influence de la température sur la vitesse de réaction, il faut naturellement mesurer celle là au moment de la formation. Les réfrigérants doivent agir de telle sorte qu'ils compensent la chaleur de réaction sans que la température des gaz baisse au-dessous de la température à laquelle on veut étudier le phénomène.

En conduisant ainsi isothermiquement la formation de l'acide sulfurique à la température convenable, on doit, sans aucun doute, réaliser un grand avantage dans la fabrication. C'est cette réalisation qui conduit à la marche intensive par réfrigération. C'est à cet idéal qu'il faut parvenir, à mon avis, si l'on veut que le procédé aux chambres de plomb reste viable. On trouvera, selon toute vraisemblance, que la température la plus favorable est un peu plus élevée que celle qui paraît résulter de la fabrication actuelle (60°), car la chaleur produite par la réaction tend à enrayer dans la molécule, pour ainsi dire, la marche même de la formation.

Conformément à ces vues, l'élimination de la chaleur produite, soit la réfrigération, doit être proportionnelle à la vitesse de réaction tant que la température ne descend pas au-dessous de la température la plus favorable.

On a depuis longtemps attribué à la réfrigération une influence favorable dans le procédé aux chambres ; Lunge en parle dans son traité. On sait que la fabrication marche mieux en hiver qu'en été. On sait que la formation de l'acide est favorisée par l'emploi de puits réfrigérants, de longues canalisations, de chambres de petites dimensions. Mais tout cela ne constitue pas un remède suffisant si l'on admet notre hypothèse.

En ce qui concerne l'application pratique, je ne puis pas encore avancer beaucoup, mais en tous cas, je puis donner un commencement de preuve.

J'avais installé, dans la première des trois chambres tangentielles, un système de réfrigération à eau permettant d'éliminer environ 300 000 calories par 24 heures. Comme je m'y attendais, il n'en résulta pas un abaissement de la température de la chambre. La température resta constante, entre 80° et 90° ; par contre, on put établir que la puissance de production de la chambre avait augmenté En comparant les résultats de fabrication pendant deux mois, l'un pendant lequel avait marché la réfrigération, l'autre pendant lequel elle n'avait pas marché, on trouva que, dans le premier cas, la production de la chambre avait été de 15 % supérieure (4 904 kilogrammes d'acide à 50° Bé contre 4 269 kilogrammes). La quantité totale de chaleur dégagée dans la chambre par 24 heures s'élève, d'après mes

calculs, à 2 420 000 calories, dont les 15 % représentent 363 000 calories, quantité à peu près égale à celle enlevée par réfrigération.

Dans ce cas, on a donc réellement fabriqué un excès d'acide sulfurique à peu près correspondant à la quantité de chaleur enlevée. Le succès ne pouvait être très grand, la réfrigération n'étant pas très importante. La dépense en eau avait été de 8 à 9 mètres cubes par 24 heures. La surface refroidie ainsi formait les 4 % de la surface en contact avec l'air. Dans quelques semaines, nous mettrons en service un nouveau système tangentiel, construit par H. H. Niedenführ, où, pour la première chambre, la surface réfrigérée à l'eau est à la surface réfrigérée à l'air comme 14 est à 100. Nous pouvons donc nous attendre à des résultats intéressants sur le refroidissement artificiel. S'ils sont favorables, on pourra faire un pas de plus en avant : tant que la réfrigération ne conduit pas à un abaissement au-dessous de la température optima de la température de la chambre, c'est que les quantités de chaleur enlevées sont immédiatement remplacées par la chaleur de formation d'une nouvelle quantité d'acide sulfurique ; il n'y a pas d'autre alternative.

La chaleur de formation de l'acide des chambres à partir de SO^2, O et H^2O, est naturellement notablement supérieure à la formation de l'anhydride sulfurique à partir de SO^2 et O^2 ; on ne peut attendre beaucoup de la réfrigération par l'air ; la glace et la réfrigération artificielle sont trop coûteuses pour le but à atteindre. On se servira donc d'eau, ce qui est déjà le cas de l'appareil que nous avons cité et dont l'installation est décrite dans notre travail. Cette méthode est relativement simple et bon marché. Les tubes réfrigérants en plomb résistent parfaitement aux gaz des chambres, comme l'a prouvé leur examen après 15 mois de services Les frais de marche, qui se bornent à l'entretien de la pompe à eau, sont importants. Dans le cas où l'eau chaude peut être utilisée, ils se réduisent à 0 ; en tous cas, elle peut servir pour l'alimentation des chaudières, comme c'est le cas à la fabrique de Harburg. On pourrait peut-être aussi récupérer l'énergie de cette eau tombant d'une hauteur de 15 mètres environ.

Les considérations qui précèdent étaient basées sur la thermochimie. Mais il y a d'autres branches de la chimie physique qui peuvent servir à établir quelle est la marche la plus rationnelle du procédé aux chambres. C'est tout d'abord la loi des masses qui a été fertile en enseignements pour le procédé de contact.

Si nous désignons par « masse active » le nombre de molécules-grammes par mètre cube des corps qui prennent part à la réaction, la loi des masses nous enseigne que le produit de la masse active d'oxygène par le carré de la masse active d'anhydride sulfureux et par le carré de la masse active d'eau, divisé par le carré de la masse active d'acide sulfurique, est constant à une même température.

$$\frac{(\text{mol. } SO^2)^2 \times (\text{mol. } O^2) \times (\text{mol. } H^2O)^2}{(\text{mol. } H^2SO^4)^2} = K.$$

Il ne s'agit ici que des corps réellement en réaction, des composés gazeux et non de l'acide sulfurique déjà condensé.

Les conditions par lesquelles on augmentera la valeur de K, c'est-à-dire par lesquelles on parviendra à effectuer le plus rapidement possible la réaction, sont donc les suivantes :

1° Augmentation de la masse active d'oxygène à laquelle K est proportionnel. Cela ne produit qu'une majoration peu importante. De plus, ce procédé rencontrerait de grosses difficultés pratiques. Il serait trop coûteux d'employer de l'oxygène pur et l'addition d'air entraînerait une diminution, du fait de l'azote, de toutes les masses actives en jeu, ce qui compenserait l'avantage obtenu. Le calcul assez compliqué de ce cas montre un faible accroissement de la constante pour un excès d'oxygène atteignant 6 % et, ensuite, pour un excès plus fort, une diminution de cette constante. Cela s'accorde avec la pratique. Suivant les fabriques, les gaz renferment, à leur sortie des chambres, 4, 5, 6 et même 8 % d'oxygène sans qu'on puisse déduire de ces différences des variations corrélatives du rendement.

2° On peut augmenter la masse active de l'eau. La constante k variant comme le carré de cette masse, on agira ainsi d'une façon plus efficace que par l'addition d'oxygène. On conclut de ce résultat, qu'autant que les autres circonstances le permettent, il faut fabriquer de l'acide dilué. Le mode de faire très répandu en Angleterre, et qui consiste à retirer des chambres de l'acide à 56° Bé et plus, est donc absolument irrationnel, indépendamment du fait que cet acide dissout une plus grande quantité d'oxydes d'azote et qu'il attaque plus fortement le plomb.

3° On peut augmenter la masse active de tous les corps entrant en réaction.

a) En diminuant la proportion des composés indifférents (azote).

b) En diminuant le volume global, soit en comprimant les gaz.

Il faudrait, pour utiliser le premier moyen, alimenter les fours à pyrites avec de l'oxygène en place d'air, ce qui, dans les conditions actuelles de l'industrie, serait, comme nous l'avons vu, trop coûteux.

Quant à comprimer les gaz, c'est difficile en pratique : le plomb ne résiste pas à la pression, le fer ne résiste pas à l'attaque chimique et, de plus, les volumes entrant en jeu sont très considérables. Théoriquement, l'avantage serait grand car la constante k varie en raison inverse du carré du volume.

4° On peut enfin diminuer la masse active de l'acide sulfurique produit On voit immédiatement qu'on peut beaucoup obtenir de ce côté. Si, au moment où il se produit, on pouvait condenser tout l'acide sulfurique formé, la réaction totale s'accomplirait en un temps très court parce que ce n'est qu'à la fin de la réaction que l'équilibre serait atteint. Or, la réaction qui nous occupe est une de celles qui peuvent être totales parce que le produit formé se sépare de lui-même des corps entrant en réaction. Ce genre de rédaction, auquel appartiennent celles utilisées dans la chimie analytique, présente industriellement, de grands avantages.

Le procédé de contact n'est pas basé sur une réaction semblable ; à la température à laquelle l'anhydride sulfurique se forme, il est gazeux. Ce qui prouve bien qu'on estime qu'il est important de la séparer, c'est qu'on a pris récemment un brevet dans ce but, en s'appuyant, quant au principe, sur le loi des masses. La réalisation pratique n'est pas facile cependant ; on ne peut éliminer l'anhydride sulfurique que par lavage des gaz dans les tours à ruissellement. Cette opération refroidit les gaz, il faut les réchauffer pour les amener à nouveau à la température à laquelle s'effectue la catalyse. Tout cela nécessite donc une grande complication d'appareils. En outre, il faudra répéter plusieurs fois le lavage sous peine que l'anhydride sulfurique reste mélangé aux composés réagissants : dans ce dernier cas, le système tendrait vers un état d'équilibre et il deviendrait impossible d'oxyder tout l'acide sulfureux.

Mais on sait aussi que, dans le procédé aux chambres, il n'est pas facile de condenser complètement les vapeurs et les brouillards d'acide sulfurique qui s'y forment. La condensation s'effectue bien d'une façon totale, mais c'est la rapidité de cette opération qui laisse à désirer ; pour l'activer, il faut, comme Lunge l'a indiqué, que les gaz soient refroidis en même temps qu'ils viennent frapper des parois solides. A mon avis, cela est absolument juste et j'en trouve, en particulier, une preuve palpable dans les résultats que donnent la friction et le choc des gaz lorsqu'on emploie les chambres tangentielles de Harburger. Au centre de la première chambre (au-dessus du tube de départ), on a trouvé 20 kilogrammes d'acide à 50° Bé condensé par mètre cube, alors que les chambres, en moyenne, n'en donnent que 7,3 kg. par mètre cube.

Il ne se formait cependant pas plus d'acide au centre que dans le reste de la chambre, il s'en formait même moins, comme on a pu le prouver d'après les conditions de température. Il est indubitable que la condensation observée, triple de la condensation ordinaire, est uniquement due au frottement des gaz, à leur sortie de la chambre, contre les parois de l'orifice. En ajoutant à cet effet une réfrigération convenable, on obtiendra un résultat bien supérieur encore.

Les conclusions de Lunge l'ont amené aux tours à plateaux, et certes cet appareil agit d'une façon remarquable par suite des remous et du frottement qu'y subissent les gaz. Mais le refroidissement n'y est pas suffisant pour que toute la chaleur formée dans la première partie du système, dans lequel la vitesse de réaction est très grande, soit entièrement absorbée. Lunge l'obtient par échauffement et évaporation de 75 parties d'eau environ par 100 parties d'acide sulfurique formé. Mais la température de la tour ne peut que rester inférieure à 100° ; l'évaporation est donc faible et la quantité de chaleur absorbée par le liquide qui ruisselle dans l'appareil est minime. On ne peut donc concevoir un appareil composé uniquement de tours à plateaux, mais on pourra combiner avantageusement ce dispositif avec le reste de l'installation.

J'estime que l'appareil qui réalise le mieux les considérations théoriques ci-dessus énoncées est une chambre tangentielle, munie de serpentins réfrigérants permettant d'absorber toute la chaleur dégagée. On réglera le débit d'eau de telle sorte que la température de la chambre tende à être inférieure à la température à laquelle la vitesse de réaction est maximum.

Pour obtenir ce résultat, il suffit, selon toute vraisemblance, de refroidir par l'eau la moitié de la surface de la chambre exposée à l'air. Supposons une chambre de 10 mètres de long et de 9 mètres de haut. La surface totale des parois et du toit est égale à 360 mètres carrés. Un réfrigérant de 62 millimètres de diamètre extérieur et de 8 mètres de long représente une surface active de 1,56 m. c. ; il faudra 115 tubes pareils pour égaler les 50 $^0/_0$ de la surface totale, soit 180 mètres carrés. L'installation du système est très simple. Cette chambre à réfrigération n'aura pas les avantages des frottements et des chocs qui se produisent dans les tours à plateaux ; mais si l'on emploie une chambre tangentielle, on augmentera justement ces effets.

Pour compléter les chambres tangentielles à réfrigération, on utilisera les tours à plateaux. La réaction étant presque terminée, c'est dans ces appareils qu'on absorbera les dernières parties de H^2SO^4 et qu'on terminera l'oxydation de l'anhydride sulfureux. La quantité de ce dernier gaz étant alors très faible, la chaleur que dégage la réaction n'est plus suffisante pour être nuisible et le liquide qui ruisselle dans la tour suffit comme agent réfrigérant.

C'est à ce point de vue qu'on peut espérer obtenir de bons et intéressants résultats du système préconisé par Niedenfuhr ; deux chambres tangentielles suivies de deux tours à plateaux.

Nous avons étudié le procédé des chambres de plomb au point de vue de la loi des masses et nous avons examiné l'influence sur la réaction de l'énergie de mouvement et de la chaleur. Parmi les autres formes de l'énergie, on pourrait encore étudier la lumière et l'électricité. Il n'existe sur ces points aucun travail et je n'ai personnellement aucune expérience à ce sujet. Je veux néanmoins suggérer aux chercheurs une idée dont la réalisation pourrait peut-être conduire à une amélioration notable du rendement des chambres. On sait que la vapeur d'eau en brouillard se résout en grosses gouttes à l'approche d'un corps chargé électriquement.

Si l'acide dilué des chambres se comportait de même, on aurait un grand avantage à effectuer la réaction dans un champ électrique. C'est ce qu'on pourrait réaliser dans une chambre tangentielle à refroidissement en chargeant alternativement d'électricité positive et négative les tubes réfrigérants. Des essais dans cette voie seraient peut être rémunérateurs et, en tout cas, fort intéressants.

Pour terminer, je décrirai, en quelques mots, quel doit être, selon moi, le système de chambres de plomb moderne. L'appareil principal est une chambre tangentielle presque aussi haute que large (10 mètres de haut et 11 mètres de large), par exemple, garnie intérieurement de tuyaux où circule de l'eau pour la réfrigération. Le tube tangentiel affecte la forme d'une base pour donner, avec le minimum de frottement, le maximum de vitesse au gaz. En son centre est un tuyau d'alimentation de vapeur, un second tuyau identique, à dégagement tangentiel, débouche, un peu plus bas, de la paroi opposée :

On maintient, dans la chambre, l'acide à 50° Bé environ. Pour le concentrer, on emploie soit le nouveau procédé de Zanner, soit deux tours de Glover, l'une servant à la dénitrification et à la fabrication d'acide à 61° Bé pour le Gay-Lussac, l'autre également à la dénitrification et à la concentration *ad libitum* de l'acide. Dans ce cas, la chambre est naturellement munie de deux tubes tangentiels.

Entre les fours et le Glover on intercale une chambre tangentielle en maçonnerie qui sert à mélanger les gaz et à éliminer les poussières sans offrir de résistance appréciable.

Après la chambre tangentielle à réfrigération, on monte deux tours à plateaux dans lesquelles on fait ruisseler de l'acide dilué. L'acide qui s'y forme est dirigé, avec la nitrose, dans un des Glovers. C'est par les tours à plateaux qu'on introduit l'acide nitrique dans tout le système. Je n'ai pas encore parlé de ce produit parce que son action n'est qu'intermédiaire ; on peut la considérer comme catalytique, mais elle dépend de la masse de l'acide. On a donc intérêt à en avoir une forte proportion et, pour ne pas avoir de pertes, à construire des tours de Gay-Lussac rationnelles et de grandes dimensions. On construira deux tours, la première à plateaux, la seconde à coke, placées l'une après l'autre.

En ce qui concerne les chambres tangentielles, nous ferons remarquer que les frais d'établissement, à volume égal, en sont moindres que pour les anciennes chambres. La construction en bois est plus chère, mais la disposition en hauteur est plus avantageuse que la disposition en largeur.

Voici le prix de revient, à Harburg, de trois chambres tangentielles de 625 mètres cubes chacune (10 mètres de large et 8 mètres de haut) :

Plomb, y compris les soudures, 59,1 tonnes à 360 marks	21 270 marks
Charpente en bois (64 marks le mètre cube environ).	11 170 »
Charpente en fer	300 »
Lumière, divers, etc.	1 340 »
Total pour 1 875 mètres cubes.	34 080 marks

Le système complet, fournissant par jour onze tonnes d'acide à 50° Bé, avec dix fours pour pyrites en poudre, chambre à poussière, Glover, trois chambres, deux Gay-Lussac, bâtiments, etc., mais non compris la chaudière ni le compresseur à air, revient de 108 000 à 110 000 marks. Une autre installation avec fours pour pyrites en morceaux, deux Glovers, six chambres tangentielles représentant 2 850 mètres cubes, deux Gay-Lussac, revient avec les accessoires à 170 000 marks.

Un simple calcul montre l'économie qu'on réalise sur les différents postes avec le système tangentiel.

	Ancien système	Système tangantiel	Economie
Volume des chambres	2 800 mètres cubes	1 875 mètres cubes	925 mètres cubes
Surface batie (non compris les jours). . .	640 mètres carrés	440 mètres carrés	209 mètres carrés
Poids de plomb employé pour les chambres	90 200 kilogrammes	56 200 kilogrammes	34 000 kilogrammes
Frais d'établissement du système complet .	92 500 marks	78 200 marks	14 300 marks
» » des fondations (5 marks le mètre carré)	3 200 »	2 200 »	1 000 »
Frais d'établissement des bâtiments (51-60 marks le mètre carré)	35 200 »	26 400 »	8 800 »
Capital d'établissement	131 000 »	107 000 »	24 000 »
Intérêts et amortissement par 100 kilogrammes d'acide à 50° Bé	0,40 »	0,33 »	0,47 »

Ces économies, auxquelles s'ajoute encore la supériorité du rendement (94,1 % du soufre chargé dans les fours, comme moyenne de onze mois de marche de deux fabriques), seront encore augmentées par introduction du système à réfrigération intensive, parce qu'il permet de simplifier encore notablement l'installation.

J'espère avoir démontré par ce qui précède, les enseignements qu'on peut retirer de l'application des lois de la chimie physique à l'étude du procédé aux chambres de plomb. Il y a deux ans déjà, M. Loefü (*Zeits. wr ang. Chemie*, 1900, p. 338) nous signalait cette voie, sans tirer de conclusions pratiques. Puisse-t-elle être ouverte à de nombreux chercheurs !

Je suis convaincu que la lutte entre le procédé de contact et le procédé aux chambres ne se terminera pas par l'anéantissement de l'un d'eux, mais qu'il s'établira un équilibre entre eux. Mais il faut se souvenir que l'ancienne méthode ne s'est, pour ainsi dire, pas modifiée depuis cent ans.

Sur la théorie et la pratique de la fabrication de l'acide sulfurique par le procédé des chambres de plomb.

Par **M. G. Lunge**.

(*Zeitschrift für angewandte Chemie*, 1902, p. 145.)

Le présent mémoire est motivé par les articles de MM. Meyer (*Zeits. f. angew. Ch.* **1901**, p. 1245) et Loew (*ibid.*, **1900**, 338). Mon collègue M. Lorenz, professeur de chimie physique au Polytechnikum Fédéral, à Zurich, a eu la bonté de faire quelques additions à ce travail ; elles sont faites sous formes de notes signées R. L.

Les techniciens ont bien raison de faire usage des données théoriques de la chimie pour expliquer les réactions utilisées dans l'industrie. Et les chimistes dont j'ai cité les noms étaient certes en droit d'appliquer cette méthode à la fabrication de l'acide sulfurique par le procédé des chambres de plomb, pour savoir, en particulier, si la loi des masses de Guldberg et Waage pouvait y trouver une vérification. Si ces essais, qui sont souvent plus difficiles que beaucoup ne le pensent, présentent des erreurs, cela n'empêche point qu'on ne puisse finalement, par ce procédé, augmenter nos connaissances pratiques et théoriques. Il y a, en tout cas, plus à gagner de ce côté qu'avec la « théorie dynamique de la fabrication de l'acide sulfurique de Hurter ». Comme les autres essais de mathématique appliquée à la chimie de ce savant, pourtant si doué et qui est malheureusement mort trop jeune, cette théorie s'élevait à des hauteurs auxquelles la pratique ne peut atteindre. Les techniciens n'en pouvaient donc tirer aucun bénéfice. Et c'est ce qui est arrivé, au moins à ce que j'en sais.

Je suis obligé d'insister sur ce point, soit à cause du reproche qu'on a fait à Hurter de ce que sa théorie était laissée de côté avec un respect poli, soit à cause de l'admiration excessive manifestée à son endroit par quelques auteurs. Zurisch (*Handb. der Schwefelsäure Fabrikation*, p. 205) s'exprime, par exemple, ainsi : « En se basant sur ces formules, Hurter, s'appuyant sur la théorie dynamique, a déduit tous les résultats obtenus depuis cent ans dans la fabrication de l'acide sulfurique » C'est une conclusion que Hurter lui-même n'eût pas admise. La vérité est tout autre. Pour pouvoir traiter mathématiquement le procédé des chambres, Hurter a dû simplifier des phénomènes compliqués en réalité. Il arrive ainsi à une courbe telle que celles par lesquelles on peut toujours représenter des phénomènes simples de ce genre. Dès qu'il en veut faire une application pratique, cela ne va plus. C'est ainsi qu'il calcule que, lorsqu'on emploie des pyrites espagnoles, les gaz produits doivent renfermer 7,95 % d'oxygène, valeur notoirement trop élevée. Les progrès effectués, et notamment la diminution du volume des chambres basée sur le contact de gaz à surface solide, n'auraient pu avoir lieu si l'on s'en était tenu à la courbe continue de Hurter. Et cela malgré les points singuliers qu'il a observés lorsqu'on passe d'une chambre à une autre. Les autres résultats « mathématiques » de Hurter sont ou bien des vérités évidentes, ou bien ne peuvent avoir d'importance pratique, les conditions ayant été beaucoup trop simplifiées afin de permettre l'établissement des formules On ne peut, en vérité, le reprocher trop vivement à l'auteur. En 1881, époque à laquelle il l'exposait, on ne pouvait même prévoir les énormes progrès qu'allait faire la chimie physique. Il a suivi sa voie sans parvenir au but qui, actuellement, est encore éloigné de nous. Il ne faut cependant pas considérer la théorie dynamique de Hurter comme excellente [1]. Déjà, lorsqu'on veut appliquer la loi simple des masses, il se présente des difficultés et l'on peut aboutir à des calculs absolument erronés si l'on ne la possède pas suffisamment. On peut ne pas se contenter de considérations simples et rationnelles à première vue. Mais alors, lorsqu'on veut déduire des règles pratiques, il faut remplacer les symboles des formules par des valeurs et le plus souvent, pour arriver au résultat exact, il faut prendre des valeurs déterminées et non les valeurs déduites de l'expérience. Dans ces conditions, on tourne simplement dans un cercle vicieux.

Pour arriver aux bases nécessaires à une application fructueuse de la loi des masses au procédé des chambres, il est absolument nécessaire de faire systématiquement encore nombre d'observations, sur des chambres de plomb bien construites. Dans ces conditions, les tentatives d'application de cette loi ne peuvent guère conduire qu'à la découverte de nouvelles données expérimentales.

On ne peut rien conclure de la simple critique que Lœw, par exemple, a faite du matériel expérimental que Naef et moi nous avons exposé. En outre, on peut dire qu'il existe beaucoup d'omissions dans les expériences faites jusqu'ici sur ce sujet. Ce n'est que peu à peu que l'on se rend compte de l'importance de ces omissions. Il en est de même des méthodes d'analyse, et les fautes commises par les anciens expérimentateurs ne se renouvelleraient plus aujourd'hui. Néanmoins, il faut se contenter de ces résultats en en attendant d'autres. On ne doit, en tout cas, pas, comme l'a fait Lœw, de quelques rares mesures de température, déduire que le mélange des gaz est complet et instantané, même dans une chambre de 30 mètres de long. Cette conclusion est en contradiction absolue avec les analyses des observateurs antérieurs, analyses qui ont porté sur les points alors jugés importants. On n'est pas autorisé à jeter ainsi par-dessus bord tout le bagage scientifique acquis à force de travail par ses prédécesseurs. Malgré quelques erreurs, ces expériences sont à la base des considérations qu'on peut accumuler ensuite. On peut, au contraire, démontrer, même pour de petits espaces comme ceux dont on dispose pour les études de laboratoire, qu'il faut très longtemps pour obtenir le mélange intime et complet de plusieurs gaz, à moins qu'on n'opère avec des dispositifs tout spéciaux. Mais s'il s'agit d'espaces un peu vastes, sans atteindre le volume d'une chambre de plomb, il est impossible d'admettre

(1) Sorel, *Fab. de l'acide sulfurique*, p. 566, dit de la théorie de Hurter, que le premier principe est un axiome, tandis que le reste est mathématiquement insoutenable. En fait, les résultats qu'indique Hurter sont souvent en contradiction directe avec l'expérience.

que le mélange se fasse en peu de temps. L'exemple des fumées d'établissements métallurgiques est bien propre à le montrer. Ces gaz, qui renferment de l'acide chlorhydrique, se répandent horizontalement ou à peu près, sans se mélanger beaucoup à l'air, à la distance de plusieurs kilomètres.

Lœw nous impute à tort, à Naef et à moi, ainsi qu'à Retter, d'avoir parlé d'un arrêt des réactions dans la seconde moitié de la chambre. Il n'en est rien ; nous avons simplement dit que les réactions se ralentissaient notablement. Ce fait se déduit aussi de la courbe de Hurter et se produit toujours dans ce genre de réactions. Ce ralentissement et l'explication que j'en ai donnée (mélange incomplet, séparation incomplète des produits de la réaction due au trop faible contact avec des surfaces liquides ou solides) correspondent exactement aux conclusions qu'on peut tirer de la loi des masses. Je ne comprends pas comment Lœw ne s'explique pas que les gaz se mélangent mieux en passant de la chambre à large section au canal de départ de faible diamètre. Il admet bien l'action de la condensation en gouttes de l'acide sulfurique sous l'influence du refroidissement. Mais, cette action, on l'augmente aussi par le choc des vapeurs contre des parois solides. Tous les industriels reconnaissent que ce dernier point est très important et tous les efforts qu'on a faits pour diminuer la capacité des chambres en se basant sur ce principe ont été couronnés de succès, lorsque ce principe était bien appliqué. A la vérité, il y a bien un certain abaissement de température dans la seconde moitié de la chambre ; les courbes représentatives qui figurent dans mon *Handbuch der Soda-Industrie*, 2e édition, tome I, p. 436, et dans mes travaux précédents, le montrent suffisamment. C'est justement parce que cette chute de température est trop faible, en raison du refroidissement insuffisant, que, conformément à ma théorie, la formation d'acide sulfurique se ralentit. L'explication, que donne Lœw, de la reprise de la réaction dans la chambre ne nous apprend donc rien de nouveau.

Au reste, les conclusions incontestables de Lœw sur le mélange des gaz, à l'exception d'un principe, ne l'ont amené à aucun résultat utile aux praticiens. Il n'est donc pas nécessaire de nous attarder plus longtemps sur son travail. Th. Meyer (*Z. für angew. Chemie*, 1900, p. 458) l'ayant contredit sur ce point du mélange complet, nous allons examiner le récent travail de cet auteur (*Zeitschrift. für angew. Chemie*, 1901, p. 1245).

A côté de considérations dignes d'intérêt, ce mémoire présente maint point qu'on ne peut admettre sans conteste et maint autre que je suis forcé de considérer comme faux et qui serait, s'il était admis, nuisible au développement de la théorie et de la pratique du procédé que nous étudions. Non seulement il faut considérer comme fausse, au point de vue des calculs, la partie théorique du mémoire — ce que Meyer lui-même a admis à la suite des remarques de Quincke (1) —, mais encore il faut reconnaître qu'elle repose sur une fausse conception de la loi des masses. Cette loi n'est pas, en effet, aussi simple que les profanes peuvent se le figurer.

En principe, Meyer a absolument raison lorsqu'il dit qu'on connaît la température la plus favorable pour la réaction :

$$SO^2 + O = SO^3,$$

qui s'effectue catalytiquement dans le procédé de contact, mais non celle qui est la plus favorable pour la réaction :

$$SO^2 + O + H^2O = H^2SO^4,$$

qui s'effectue dans les chambres. Il est également vrai que la connaissance de cette température serait très utile pour la conduite des opérations. Mais les considérations subséquentes qu'il expose ne le rapprochent pas d'une ligne du but cherché. Egalement à ce point de vue, les chambres tangentielles de Meyer n'offrent pas d'avantage. Meyer lui-même ne prétendra pas être arrivé à cette conception grâce à la loi des masses, d'autant moins que nombre d'essais avaient déjà été faits pour arriver à mieux mélanger les gaz bien avant qu'on connût cette loi. La réfrigération indiquée par Meyer date aussi de longtemps, elle a été déjà pratiquée sous d'autres formes. En étudiant avec soin ses effets, on apporterait peut-être des éléments nouveaux au matériel théorique dont nous disposons, mais on ne les connaît pas suffisamment pour les introduire dans une équation déduite de la loi des masses.

Meyer aurait voulu appliquer la loi des masses au procédé des chambres de plomb afin d'étendre à ce sujet les bienfaits de la chimie physique. Malheureusement, il lui est arrivé de faire deux hypothèses dont l'inexactitude entraîne la destruction de tout son édifice. En premier lieu, il considère la réaction :

$$SO^2 + O + H^2O = SO^4H^2,$$

comme réversible. Cela n'est, en tout cas, pas vrai à la température maxima des chambres (90° environ). Or, comme on le sait, la loi des masses ne s'applique qu'aux phénomènes réversibles. Dans le cas qui nous occupe, les équations et les calculs de Meyer ne sont que fantaisie, n'ont aucune base scientifique quelconque, quelque séduisants qu'ils paraissent. Cela suffit déjà à montrer qu'on doit éliminer toutes les considérations théoriques de Meyer. Mais il ajoute à cela une autre erreur aussi lourde. Dans le cas des phénomènes réversibles, la loi des masses, dans sa forme simple, ne s'applique qu'aux systèmes homogènes. Elle n'est valable qu'autant que le produit formé n'est pas éliminé sous forme solide ou liquide. Une autre erreur c'est de parler d'acide des chambres gazeux. Si nous avons une certitude sur un point, c'est bien sur l'absence d'acide sulfurique gazeux dans les chambres. Les acides sulfuriques et, en tous cas, l'acide des chambres ne se volatilisent pas comme tels, mais ils se dissocient en SO^3 et en H^2O. L'auteur savait pourtant qu'en faisant bouillir l'acide le plus concentré qu'on puisse obtenir dans les chambres, même l'acide à 60° Bé ou 61° Bé du Glover, il ne se dégage que de l'eau. Les « vapeurs d'acide sulfurique » ne se forment qu'au-dessus de 200°. On ne peut donc

(1) Dans la traduction de l'article de M. Meyer parue dans le *Moniteur Scientifique*, 1902, p. 538, on a supprimé les calculs en raison de ce fait.

parler d'acide sulfurique « gazeux » dans les chambres. Il est également impossible qu'il se soit formé de l'anhydride gazeux avant la formation de l'acide H^2SO^4. Ce sont des choses qu'on ne peut admettre que lorsque, comme le fait Meyer, négligeant complètement les réactions intermédiaires, on ne s'occupe que des produits initiaux et finaux [1].

On peut déjà faire à Hurter le reproche de s'être trop peu occupé de ces réactions intermédiaires. Lœw tombe aussi dans ce défaut. Mais Meyer ignore purement et simplement la présence des oxydes d'azote. C'est évidemment un procédé très commode, il permet de condenser le sujet dans une formule mathématique plus ou moins compliquée, mais elle ne s'applique alors précisément qu'au cas envisagé. Tous les cas, même des plus simples de la dynamique chimique, n'ont pu encore être traités par les mathématiques. Il faudra des esprits d'élite et une accumulation considérable de données expérimentales pour poser des bases sûres.

Or, le cas qui nous occupe n'est pas un cas simple, il se complique énormément du fait du nombre des composés en réaction. Mais Meyer passe légèrement là-dessus et déclare qu'il y a ici abstraction de la formation intermédiaire de l'acide nitrosulfurique, suivant la théorie de Lunge, et qu'il considérera simplement l'acide nitrique comme une sorte de substance catalytique ; et il répète plus loin qu'on peut considérer la réaction comme catalytique. Lorsqu'un théoricien émet semblable opinion, on peut le comprendre, bien que dans nombre de cas on lui fasse des remarques bien senties. Mais qu'un praticien puisse un instant oublier ou négliger volontairement l'action constante de la « substance catalytique » dans son état mobile et continuellement modifié, qu'il puisse oublier qu'aucune théorie expliquant les phénomènes qui ont lieu dans les chambres ne peut subsister si l'on néglige ces divers états de la « substance catalytique », cela est presque inconcevable.

Ostwald, à qui l'on doit le mot de catalyse, n'avait pas prévu, lui, le créateur génial de la chimie théorique, les significations que pourrait prendre ce nom dans la bouche de certains : action magique expliquant les faits et permettant de négliger les réactions intermédiaires pour ne considérer que les produits initiaux et finaux. C'est justement Ostwald qui a reproché à Liebig son application des actions catalytiques parce qu'elle a reculé de plusieurs années l'étude scientifique de ces phénomènes. C'est donc lui qui serait le moins enclin à concéder qu'on se serve du mot catalyse comme d'une définition d'une action accélératrice sur une réaction autrement très lente. C'est une définition qui n'explique rien si, dans chaque cas particulier, on ne montre pas d'où provient l'accélération de la réaction grâce à l'étude des stades intermédiaires.

L'expression « catalyse » a été appliquée par Berzelius à des phénomènes qui se passent entre liquides (formation de l'éther à partir de l'alcool et de l'acide sulfurique). Elle a ensuite été étendue à d'autres phénomènes qu'on attribue actuellement aux enzymes. Mais cela, toujours dans ce sens que la substance catalytique ne subit pas de modification appréciable et qu'à la fin comme au début de la réaction, elle présente les mêmes propriétés. C'est principalement le cas lorsqu'un corps solide (platine, oxyde de fer, chlorure de cuivre) provoque une réaction par action de contact. L'obscurité dans laquelle on était au sujet de ces actions n'a été éclairée que par les hypothèses qu'on a faites d'une transformation cyclique et continue de la substance catalytique. Mais on a dû abandonner totalement la théorie d'une pure action de contact avec une substance inerte.

Je citerai, à ce sujet, les belles recherches de Engler et de ses élèves sur les catalyses par ls platine (*Zeits. anorg. Ch.* XXIX, p. 1). Il nomme ces phénomènes « transports pseudo-catalytiques d'oxygène » ; et l'on peut émettre l'espérance que, grâce à nos connaissances en chimie et en électricité, on pourra peu à peu considérer ces obscures réactions de contact comme des « pseudo-catalyses ».

C'est ce qui arrive pour la formation de l'anhydride sulfurique par contact avec le peroxyde de fer. Le transport d'oxygène, c'est-à-dire l'accélération de la réaction entre l'anhydride sulfureux et l'oxygène, peut se faire suivant deux modes. Ou bien le Fe^2O^3 est réduit en Fe^3O^4 par le SO^2 et le Fe^3O^4 oxydé par l'oxygène ; ou bien les trois corps réagissent pour donner $Fe^2(SO^4)^3$ qui se dissocie en Fe^2O^3 et $3SO^3$. La loi des masses fait comprendre, sans calcul, que ces deux réactions peuvent se produire simultanément d'une façon réversible et que, pour chaque condition donnée de température et de mélange, il existe un état d'équilibre du système ; cet état est caractérisé par le fait que la réaction n'est totale ni dans un sens ni dans l'autre. Dans ce cas, on peut appliquer la loi des masses car, aux hautes températures considérées, on doit admettre la réaction :

$$SO^2 + O \rightleftarrows SO^3.$$

Ostwald et son école ont récemment étendu l'appellation de catalytique à des réactions dans lesquelles un gaz ou une vapeur joue le rôle de substance catalytique. Il n'y a rien à redire à cela tant

---

(1) La loi des masses ne nous renseigne que sur les rapports d'équilibre d'un système dans lequel les composés entrant en réaction et les produits de la réaction se trouvent en un rapport pondérable constant. Or, dans le procédé des chambres, on extrait continuellement de l'acide sulfurique. Au point de vue de la chimie physique, on doit dès lors appliquer les lois de la dynamique chimique ; celle-ci nous indique la marche de la réaction en fonction du temps. Les lois de la dynamique chimique sont intimement liées à la loi des masses ; mais cette dernière ne s'applique qu'à un certain nombre de phénomènes dynamiques. Ceux ci sont caractérisés par la constance des corps en réactions ; ce sont des cas limite. Et c'est là que se pose le problème : l'étude des perturbations qui se produisent dans le système parce qu'il n'est pas encore en équilibre. C'est pour cela qu'il faut préférer les recherches dynamiques sur les réactions à l'étude d'un cas limite idéal. C'est pour ces recherches que l'étude des réactions secondaires est d'une importance considérable ; elles jouent un rôle prépondérant, aussi bien dans la théorie dynamique que dans le procédé des chambres de plomb. R. L.

qu'on ne prétend pas avoir ainsi expliqué une réaction et tant qu'on étudie les modifications de la substance catalytique (1).

Après ces considérations, on comprendra que j'estime absolument inadmissible que l'on considère les oxydes d'azote comme indifférents dans une théorie du procédé des chambres de plomb. On ne peut pas non plus les considérer comme une substance catalytique constante afin d'établir plus facilement une formule mathématique. Il est évident qu'on peut, si l'on veut, désigner comme catalytique un phénomène pseudo-catalytique. Mais alors on sait qu'il appartient à cette classe de processus dans la marche desquels nous pénétrons bien plus avant par l'étude des réactions secondaires que cela n'est possible pour les réactions de contact (2). En agissant ainsi, à la façon de Meyer, on fait un pas en arrière qui pourrait être très nuisible aux résultats pratiques à déduire.

Ce n'est qu'en seconde ligne que se pose la question de la nature des produits intermédiaires. Les anciens théoriciens (et Hurter aussi), avec plus d'un savant plus moderne, simplifient les choses en admettant les deux réactions consécutives :

$$SO^2 + AzO^2 + H^2O = SO^4H^2 + AzO,$$
$$AzO + O = AzO^2,$$

pour expliquer le transport d'oxygène. Dans mes recherches théoriques et expérimentales sur ce point, recherches que je puis considérer comme connues et qui sont condensées dans mon *Handbuch der Soda-Industrie*, j'ai montré qu'on ne peut se contenter de ces formules simplistes et erronées. Les divers composés SO^2, O, H^2O, AzO, AzO^2 et H^2SO^4 se rencontrent partout dans les chambres, mais en proportions variables. Or, comme ces composés ont toutes facultés de réagir ensemble, les réactions ne peuvent se produire de la façon qu'on indiquait. Il doit se produire d'autres combinaisons. J'ai toujours soutenu que, dès que ces corps se trouvent en présence, il doit se former de l'acide nitrosylsulfurique ; et, en fait, on le rencontre toujours, dans chaque chambre, en solution dans l'acide sulfurique sous forme de nitrose (exceptionnellement en croûtes solides) et en grandes quantités tant qu'il n'a pas été décomposé par l'eau ou l'acide sulfurique dilué. Quiconque a dirigé la fabrication de l'acide sulfurique, en connaissant les recherches faites sur ce sujet et la façon dont se comportent les divers oxydes d'azote, ne peut considérer la production d'acide nitrosylsulfurique comme une réaction secondaire qui se fait par hasard.

Si un théoricien peut se figurer semblable chose, quel est le triste état d'un fabricant qui ne sait pas faire en sorte qu'il se forme toujours de la nitrose nouvelle et qu'elle soit constamment détruite. Mes recherches et celles de Sorel ont montré qu'on provoque cette formation et cette destruction en faisant varier les quantités d'eau et la température et en maintenant en contact intime les particules liquides de nitrose avec de l'eau ou de l'acide sulfurique dilué. J'ai la prétention de croire que ce serait une grave erreur que de traiter ces considérations comme une étude de réactions secondaires absolument négligeable et que de se laisser égarer par les grands mots de « catalyse » et d' « accélération de réaction ».

Il est inutile de dire que cela n'arriverait pas à un homme de l'intelligence d'Ostwald. En fait, on peut bien lire dans sa conférence sur la catalyse qu'il ne traite pas de fausse l'explication du procédé des chambres de plomb au moyen des réactions secondaires. Mais il estime que l'hypothèse des « produits intermédiaires » ne convient pas à tous les cas ; qu'il faudrait d'abord prouver que les réactions intermédiaires s'effectuent plus vite que la réaction directe. Mais, pour le cas qui nous occupe, cette preuve est faite depuis plusieurs générations, elle est répétée chaque année dans tous les cours de chimie inorganique. On y montre qu'il se forme instantanément des cristaux des chambres lorsque de l'acide sulfureux, de l'air, des oxydes d'azote et un peu d'eau sont en présence. On montre que la décomposition des cristaux des chambres, par un excès d'eau, en acide sulfurique et en vapeurs nitreuses ($AzO + AzO^2$) est aussi instantanée, tandis que l'oxydation directe de l'acide sulfureux par l'oxygène de l'air en présence d'eau est excessivement lente. Ce sont justement là les réactions sur lesquelles est basée ma théorie du procédé des chambres.

Cette théorie explique justement que la formation de l'acide sulfurique, par l'intermédiaire des oxydes d'azote, ne puisse être instantanée, qu'elle nécessite un certain temps et un certain espace, et qu'on puisse diminuer ces deux facteurs au moyen de dispositifs destinés à mélanger les gaz. On ne peut cependant jamais les réduire au minimum qu'on pourrait atteindre si le rôle de l'échangeur d'oxygène ne consistait qu'en une réduction de AzO^2 en AzO et en une oxydation, par l'air, de AzO en AzO^2. Si le phénomène se passait uniquement entre molécules gazeuses, la réaction serait infiniment plus rapide ; il ne s'agit plus en effet, comme au début, du mélange de grandes masses de gaz, car chaque molécule AzO, au moment où elle se forme, se trouve, dans la chambre, en présence d'un grand excès d'oxygène. Au contraire, les réactions intermédiaires se passent entre liquides. Il se produit des brouillards de composition variable, dont les globules peuvent cheminer longtemps côte à côte sans se mélanger. Ce n'est que lorsque le contact est établi que ces liquides — acide sulfurique concentré

(1) Indépendamment du point de vue sus-énoncé d'après lequel on doit traiter le procédé des chambres par la dynamique chimique plutôt que par la loi des masses, nous savons, par l'étude mathématique des réactions catalytiques, que la catalyse a un sens nettement défini. Nous connaissons sa sphère d'influence et ses propriétés. Nous savons qu'il y a d'autres facteurs que la catalyse dont il faut tenir compte pour établir nos équations et qui modifient la forme de ces équations. Ce sont, par exemple, les « actions de conséquence ». Dès qu'on entreprend de traiter un problème chimique par les équations de la dynamique, on se demande dans quelle classe il faut placer le phénomène. Dans le cas qui nous occupe, il fallait d'abord prouver que le procédé des chambres est bien réellement catalytique. Et au contraire le fait des réactions secondaires rend au moins douteux que ce soit un phénomène purement catalytique. R. L.

(2) Ou mieux, qu'il appartient non aux phénomènes catalytiques mais aux « actions de conséquence ». R. L.

nitreux et eau ou acide sulfurique dilué — entrent en réaction. Quiconque dirige en grand, ou seulement étudie le procédé des chambres de plomb, ne peut le comprendre s'il croit avoir affaire à des gaz ou à des vapeurs et pouvoir négliger comme une réaction accessoire la formation de l'acide nitrosylsulfurique.

Ma théorie est, comme on le sait, la suivante. C'est, en somme, une extension des idées de Davy, Gmelin, Cl. Winkler, etc. Les gaz ou vapeurs SO^2, O, Az^2O^3 (ou ses composants AzO et AzO^2) et H^2O entrent en réaction pour former de l'acide nitrosylsulfurique SO^5AzH, jusqu'à une limite déterminée par la température et par la « tension de la nitrose ». L'acide nitrosylsulfurique, qui existe sous forme d'une dissolution sulfurique (nitrose) en brouillards, réagit alors sur un excès d'eau liquide ou en brouillards. Il se forme de l'acide sulfurique et de l'acide nitreux, très rapidement décomposé en H^2O, AzO et AzO^2. Ces gaz réagissent de nouveau avec SO^2 et O pour donner $AzHSO^5$. La première partie de la réaction a donc lieu entre des gaz et son résultat est un liquide, la nitrose ; on ne peut appliquer à cette phase la loi des masses. La seconde partie de la réaction a lieu exclusivement entre liquides (nitrose, eau, acide sulfurique et acide nitreux). C'est une réaction réversible, qui dépend de la température, de la concentration et de la tension de la nitrose (*Handbuch der Soda-Industrie*, IIe édition, p. 142). Elle peut être traitée par la loi des masses et l'on peut déduire du calcul la température et la proportion d'eau les plus avantageuses. Je m'abstiendrai de tenter cet essai et j'en laisserai le soin aux chimistes familiarisés avec la chimie théorique. Ceux-ci devront aussi compléter, si c'est nécessaire, les données expérimentales sur le sujet. De cette façon, on pourra arriver à traiter d'une manière réellement scientifique le procédé des chambres, mais la tentative de Meyer a absolument échoué. Mais avant qu'on atteigne cette formule mathématique, il n'en reste pas moins vrai que la théorie que j'ai donnée, de la réaction de l'acide nitrosylsulfurique liquide sur l'eau liquide, a déjà produit de beaux résultats pratiques, reconnus, du reste, par Meyer lui-même.

Passons maintenant aux prescriptions pratiques de Meyer. On les peut diviser en deux parties distinctes. D'abord l'emploi des chambres circulaires dans lesquelles les gaz arrivent suivant la tangente et d'où ils ressortent par le centre. Ensuite la réfrigération intérieure d'une ou de plusieurs de ces chambres. Je ne dirai que quelques mots des « chambres tangentielles ». Je suis convaincu que le principe de ces chambres correspond à un mélange plus complet des gaz, et je suis heureux qu'elles n'existent pas seulement sur le papier mais que quelques fabriques aient eu le courage d'en construire. C'est ainsi qu'on vérifie les progrès qu'on peut accomplir dans l'industrie. D'après les données de l'inventeur, ces chambres doivent être aussi hautes que les anciennes par unité de volume. Sans cela, il faudrait admettre que ces petites chambres, malgré une hauteur moindre, nécessiteraient plus de plomb que les anciennes ; mais c'est affaire de calcul dans chaque cas particulier. La charpente en bois est plus chère, au dire de l'inventeur. Je pense qu'il y aurait avantage à la remplacer par une charpente en fer comme cela se fait en maint endroit. Le refroidissement est meilleur qu'avec le bois et le prix ne serait pas plus élevé que pour une charpente de fer rectangulaire.

Pour l'installation relativement de minime importance établie, on arrive, d'après le calcul de Meyer basé sur la moindre surface des bâtiments, à une économie de 25 % du capital d'installation ou de 8 3/4 centimes par 100 kilogrammes d'acide à 50°Bé. C'est peut-être insuffisant pour désigner tout le procédé sous le nom de « Réforme » des chambres de plomb. Le calcul de cette économie repose sur ce que 1875 mètres cubes de chambres tangentielles produisent autant d'acide que 2800 mètres cubes d'anciennes chambres. C'est un surplus de production de 50 % (y compris le système de réfrigération dont nous parlerons plus loin et qui pourrait aussi bien être installé dans les anciennes chambres).

En tous cas, la surproduction de 50 % est calculée sur un rendement très bas des anciennes chambres. Le système tangentiel de 1875 mètres cubes produit, par jour, 11 tonnes d'acide à 50°Bé. Cela correspond à 6875 kilogrammes H^2SO^4, soit à 3,66 kil. H^2SO^4 par mètre cube. J'ai prouvé, il y a 12 ans, que les usines de Saint-Gobain, avec les chambres ordinaires, produisaient 4 kilogrammes à 4,5 kil. H^2SO^4 par mètre cube, avec une dépense de 1 kilogramme de nitrate de soude par 100 kilogrammes d'acide H^2SO^4. Sur la remarque dubitative d'une fabrique allemande, j'ai constaté personnellement le fait en visitant l'usine de Chauny. Le système construit en France par Benker fournit, d'après les données personnelles de Pierron (*Mon. sc.*, **1900**, 563), 6 à 7 kilogrammes d'acide à 52°Bé par mètre cube. C'est environ 4 à 4,6 kil. H^2SO^4, ce qui correspond bien avec mes données sur Saint-Gobain. La consommation d'acide nitrique à 36° est de 0,8 à 1 kilogramme par 100 kilogrammes d'acide sulfurique à 52°Bé. Meyer, avec sa « réforme », n'atteint donc pas la production obtenue depuis 12 ans par les fabriques françaises, grâce à leur « marche intensive ». Il est vrai que nombre d'usines allemandes n'atteignent pas 3 kilogrammes H^2SO^4 et ne dépassent souvent pas 2,5 kil., mais elles pourraient arriver aux mêmes résultats que leurs concurrentes françaises en adoptant la même marche. La « surproduction » de 50 % » n'est donc pas un progrès ; il se peut néanmoins que, à conditions égales, en opérant de la même façon, avec les mêmes Glover et Gay-Lussac, les chambres tangentielles présentent un avantage.

Passons maintenant au refroidissement des chambres au moyen de tubes de plomb à circulation d'eau. Il est à peine nécessaire de dire que je reconnais l'avantage du principe de la réfrigération pour la première chambre. C'est la conséquence logique des vues de Sorel et des miennes et je l'ai déjà déduite moi-même. Je tiens aussi pour nouveau et particulier le dispositif adopté par Meyer. Mais je ne puis admettre qu'on lui soit redevable de la « réforme » de la « marche intensive avec réfrigération », comme cela paraît ressortir de son mémoire. J'ai déduit théoriquement toutes ces conséquences en 1889 (*Zeits. f. angew. Chemie*, **1889**, 385) et les ai réalisées par l'introduction des tours à plateaux comme espaces de réaction. Nombre d'inventeurs, que je ne m'amuserai pas à compter, m'ont suivi dans cette voie. La réfrigération à l'intérieur des chambres n'est pas, non plus, chose nouvelle ; il n'y a qu'à citer les réfrigérants de Burmeister qu'Hartmann estime très avantageux, ceux de Brulfer brevetés en

France (nº 220402), etc. Bien que Meyer ne soit donc pas le premier à marcher dans cette voie, il est certainement dans le bon chemin et on peut attendre de bons résultats de son système.

Il est d'autant plus étonnant que Meyer, qui affirme tellement les avantages de la réfrigération interne, n'ait pas fait un pas de plus. La chose lui était facile, comme à tout le monde, et il en résulte une grande économie de charbon. Il en a eu connaissance en lisant mon « Handbuch der Soda-Industrie » (p. 384). C'est la substitution de l'eau pulvérisée à la vapeur d'eau. D'après son propre calcul, dans la première de ses chambres tangentielles, à Rendsbourg, la combinaison de SO^2,O et H^2O fournit 1 620 000 calories pour 2 650 kilogrammes H^2SO^4. L'eau nécessaire, soit 1 230 kilogrammes, dégage, en se condensant, 620 000 calories et les gaz, en se refroidissant de 20°, 180 000 calories. Son réfrigérant élimine seulement 300 000 calories sur 2 500 000 calories. Ce n'est pas la moitié des 620 000 calories apportées inutilement par l'eau et qu'il n'introduirait pas s'il pulvérisait l'eau au lieu d'employer la vapeur. D'après ses dernières expériences, il n'enlève, avec son réfrigérant, que 360 000 calories. Et ce mode de faire n'est pas à mettre en doute ; il est employé depuis dix ans dans les fabriques de Range, de Griesheim et d'Aussig, ainsi que dans nombre d'usines françaises, d'après Pierron.

Quiconque, comme Meyer, estime qu'on peut utiliser soit la chaleur enlevée par le réfrigérant, soit l'énergie potentielle de l'eau élevée, risque fort d'être déçu. Mais il est à peine nécessaire de signaler ce point. La dépense des pompes nécessaires à l'alimentation du réfrigérant n'est pas, en effet, chose considérable.

Meyer reconnaît l'efficacité des tours à plateaux, en toute modestie, et veut bien les accoupler à ses chambres rondes. Mais il est inconcevable qu'il espère plus d'effet de son réfrigérant tubulaire que du contact intime des gaz avec l'acide froid dans les tours. Comment peut-il dire qu'on ne peut attendre grand résultat de la chaleur cédée au liquide qui ruisselle dans ces appareils. Mais il n'existe pas, en aucune installation, de moyen plus énergique pour provoquer les échanges de chaleur que le contact intime et direct d'un gaz et d'un liquide en un état d'extrême division, surtout si le liquide peut se vaporiser. D'où Meyer peut-il penser qu'il se forme peu de vapeurs parce que, dans la tour, la température est inférieure à 100° ? Les liquides, au contact d'un courant gazeux, ne donnent-ils pas des vapeurs en abondance ? n'est-ce pas ce que l'on voit dans les salines.

Le meilleur moyen de rectifier une opinion erronée est de lui opposer des faits. D'après ce qu'on m'a communiqué, la température des gaz, par leur passage dans les tours à plateaux, est facilement abaissée de 80° à 50° et même 40°. Outre leur action comme appareil de mélange des gaz qui augmente notablement la production d'acide (voilà, à proprement parler, des appareils de contact), les tours à plateaux refroidissent les gaz, grâce au ruissellement du liquide Sans ce ruissellement, conformément à la théorie que j'ai donnée déjà en 1889, la réaction s'arrêterait beaucoup plus vite, à cause de la température trop élevée des gaz. C'est justement là un des points les plus importants de mon système et l'expérience l'a complètement démontré. A tous points de vue, les tours à plateaux ne sont donc pas inférieures aux tubes réfrigérants de Meyer. Ce sont, au contraire, à production égale, des appareils préférables et plus économiques. Ils ont un autre mode d'action, n'étant pas placés dans la chambre même, mais cette action du réfrigérant de Meyer pourrait peut-être être remplacée par celle d'un dispositif à air convenable.

Sans fondement, Meyer déclare qu'il serait impossible de construire un système avec les seules tours à plateaux , il ajoute qu'on peut les employer avec avantage concurremment avec les autres appareils. Je crois que le dernier mot n'est pas encore dit sur la préparation de l'acide sulfurique à l'aide des tours à plateaux. Une nouveauté de cette portée ne réussit pas sans quelques échecs. Les nouvelles tours de Barbier et de Staub n'ont pas plus réalisé les espérances qu'on avait fondées sur elles que les appareils précédents Mais cela provient peut-être, en partie, de ce que, dans leur construction, on a voulu s'écarter des bases établies pour les tours à plateaux et de ce qu'on est arrivé ainsi à des appareils incomplets. Je ne vois aucune raison pour laquelle on ne pourrait pas, avec une construction et une direction convenable, réduire encore beaucoup plus qu'on ne l'a fait les espaces de réaction. On comprend facilement qu'on ne marche que pas à pas dans cette voie pour en éviter les écueils. Il existe déjà beaucoup de fabriques qui obtiennent d'excellents résultats avec les tours à plateaux. Il serait prudent de commencer ces essais avec une petite chambre et je serais heureux de voir employer une chambre tangentielle.

Mais je voudrais faire des tours la chose principale, des chambres la chose secondaire, tandis que Meyer, et je ne lui en veux pas en tant qu'inventeur, voudrait le contraire. Si un fabricant mettait de côté même la petite chambre dont nous parlions, il arriverait vraisemblablement au but, grâce à une direction intelligente, et l'on pourrait alors à bon droit parler de réforme.

Sur la théorie et la pratique de la fabrication de l'acide sulfurique par le procédé des chambres de plomb.

Par **M. Th. Meyer.**

(*Zeitschrift für Angewandte Chemie*, 1902, p. 278.)

M Lunge a publié (*Zeits. f. ang. Chemie*, 1902, p. 152), sous ce titre, un article qui renferme, entre autres, une critique incisive du travail que j'ai publié dans la « Zeitschrift für angewandte Chemie », en 1901 (p. 1245) sous le titre de « Réforme du procédé des chambres de plomb ». Et M. Lorenz, professeur de Chimie physique à Zurich, a ajouté quelques notes à cet article. Lunge démontre que ma tentative d'appliquer la loi des masses au procédé des chambres est inadmissible parce que les réactions qui se passent : 1° ne sont pas réversibles ; 2° n'ont pas lieu dans un système homogène.

Je suis loin de vouloir m'élever contre le bien fondé de ces objections. Mais, pour montrer combien il était facile de commettre une erreur de ce genre, je citerai le passage suivant du « Handbuch der Soda-Industrie », de Lunge (IIe édit., t. I, p. 562) : « L'action réciproque des composés en réaction dans les chambres appartient évidemment à la classe des réactions réversibles qui peuvent s'effectuer tantôt dans un sens, tantôt dans l'autre, suivant les conditions, et qui sont régies par l'effet de masse de l'un ou l'autre des composants en excès. »

En revoyant le sujet, je ne puis cacher que ce qui précède ne peut être pris dans son sens général, mais, comme le dit Lunge dans son récent article, que cette phrase est limitée à une partie des réactions.

Je ne regrette nullement mon échec puisqu'il a donné l'occasion à un savant aussi compétent d'éclaircir complètement ce point. Car il restait obscur, en tous cas, à beaucoup de praticiens. Et je ne suis pas le premier à m'être mépris sur les applications de la loi des masses, déjà Lœw écrivait :

« Les réactions chimiques des chambres s'effectuent suivant la loi de Guldberg et Waage. Chaque partie de la chambre travaille en raison de la concentration des molécules réagissantes. »

Lunge me blâme ensuite de ne m'être pas occupé des particularités de l'action de l'acide nitreux. Si je l'ai fait et si j'ai employé le terme de substance catalytique, ce n'est nullement que j'aie cru à une action magique. Je n'ai pas mis un instant en doute que les réactions ne se passent, dans les chambres, conformément à la théorie de Lunge et n'ai pas considéré celle-ci comme accessoire. J'ai simplement supposé une composition moyenne des gaz des chambres, bien qu'elle varie dans certaines limites. J'ai cherché quelle était, comme condition extérieure, la température la plus avantageuse, celle à laquelle la formation de l'acide sulfurique — c'est-à-dire la somme des réactions indiquées par Lunge — s'effectue de la façon la plus intense. J'ai cru, à tort, pouvoir négliger les réactions intermédiaires et j'ai cru pouvoir faire abstraction des variations de la substance catalytique, — si je puis encore appeler ainsi l'acide nitreux, — pendant la formation de l'acide sulfurique à partir de l'acide sulfureux, parce que les états initiaux et finaux de cette substance sont identiques. Ce n'est qu'ainsi que je pouvais appliquer la loi des masses à cette réaction dont les phases secondaires ne peuvent, à l'heure actuelle, être étudiées isolément.

Quand Lunge déclare erronée d'une façon générale la partie théorique de mon travail, je dois faire observer, au moins au point de vue des considérations sur les conditions thermiques, que cela n'est pas exact ; je suis en effet tout à fait d'accord avec lui sur ce point. Et l'on ne peut contester à ce facteur sa grande importance pratique, qu'on aboutisse, par son étude, aux tours à plateaux ou aux chambres tangentielles à réfrigération. En considérant les expériences faites jusqu'ici, on peut considérer comme très rationnelle la combinaison des deux systèmes ; et Lunge est bien de mon avis sur ce point. Quant au reste, il faut laisser faire les progrès qu'apporte le temps. On ne peut, en tout cas, que désirer un peu plus d'observations scientifiques et de critique remplacent l'empirisme dans beaucoup de fabriques.

Lunge juge meilleure la partie technique de mon mémoire, mais là aussi je veux expliquer et compléter quelques points.

A la base de mon calcul sur l'économie des chambres tangentielles est l'hypothèse gratuite d'un excès de production de 50 %. La surproduction expérimentale ne peut encore être donnée exactement. Les résultats d'exploitation des chambres tangentielles sont encore trop peu nombreux et ils sont fortement influencés, à l'heure actuelle, par certains détails de construction. Mais, selon toutes probabilités, ce surplus de 50 % est une estimation trop faible. Le système d'Harburg, sur lequel j'ai basé mes calculs, a donné, pendant une période de marche de cinq mois (septembre-février 1900-1901) au lieu de 11 tonnes par 24 heures, 11490 kilogrammes d'acide à 50°Bé. Cela représente 6,13 kil. par mètre cube avec une consommation de 0,82 kil. d'acide nitrique à 36° par 100 kilogrammes d'acide à 50°Bé. On a obtenu 460,5 kil. d'acide à 50°Bé pour 100 kilogrammes de soufre brulé.

On ne peut naturellement pas comparer le système tangentiel à la marche intensive française. Le tour de main, qui consiste à intercaler le ventilateur avant la première chambre et à marcher ainsi en pression et non en dépression, rendrait certainement les chambres tangentielles encore plus efficaces. J'ai correspondu, déjà en septembre 1900, avec M. P. Kestner, à Lille, inventeur du ventilateur pour acide sulfurique.

J'ai déjà parlé (*Zeits. f. angew. Chemie*, 1900, p. 603), de l'alimentation des chambres avec de l'eau

(1) *Zeits. f. Ang. Chemie*, 1900, p. 343.

pulvérisée, mais j'ai omis de signaler ce fait dans mon dernier article. Dans mon premier système tangentiel, je n'ai pas voulu tout essayer à la fois En outre, je n'étais pas fixé sur le type de pulvérisateur à adopter. C'est de là que tout dépend ; en effet, des fabriques qui avaient adopté ce mode d'alimentation (Heinrichshall, par exemple), y ont renoncé ensuite. Si la pulvérisation n'est pas suffisante, l'effet réfrigérant est compensé par un mauvais mélange. Ce défaut serait encore accentué dans les chambres tangentielles où le jet se meut contre la paroi. Je reconnais volontiers que ce système, s'il est bien établi, peut avoir de grands avantages ; par contre, je les refuse absolument à la réfrigération par l'air. Pour montrer la différence de la réfrigération par l'eau et par l'air, il suffira de dire qu'à volumes égaux la chaleur spécifique de la première est 3700 fois celle du second ; le rayonnement ne peut pas, non plus, avoir beaucoup d'action.

Je suis pleinement d'accord avec Lunge quand il loue les fabriques qui, reconnaissant l'avantage de principe des chambres tangentielles, n'ont pas reculé devant une application pratique en grand. Je saisis cette occasion pour remercier spécialement la fabrique d'engrais de Rendsbourg ainsi que son chimiste M. W. Hess, qui, avant la fabrique de Harburg, a décidé et exécuté un système tangentiel.

Les systèmes tangentiels construits jusqu'ici, soit en chambres isolées, soit combinées à d'autres, présentent avec les anciens systèmes des différences notables. Il n'est pas encore temps de les examiner à fond, principalement parce que c'est maintenant qu'on se livre à des essais sur le système de Haen à chambres réfrigérantes et tours à plateaux.

Signalons seulement l'avantage qu'il y a à pouvoir donner à la chambre la hauteur voulue. J'avais déjà émis cette opinion et elle m'est confirmée par les nouvelles que je reçois de Baltimore, où un système tangentiel a été mis en marche en novembre passé. Ce système, construit par M. C. Glaser, comprend trois chambres de 9,15 m. de large et de 10,67 m. de hauteur, ce qui représente un cube total de $3 \times 700 = 2100$ mètres cubes. On projette d'installer un réfrigérant à eau dans la première chambre, mais il ne fonctionne pas encore. Néanmoins le rendement du système est tel qu'on a, depuis le 18 janvier, adjoint 6 fours au 16 primitivement construits. Alors que déjà, du 28 décembre au 18 janvier, on traitait 3200 kilogrammes de soufre par jour (sous forme de pyrite à 48-49 °/₀ S), la fabrication porte maintenant sur 3800 kilogrammes cela correspond à 0,56 m. c. par kilogramme de soufre. Mais il faut encore attendre pour savoir si cette production est compatible avec un emploi normal de salpêtre et un bon rendement. Du 5 au 18 janvier, on a consommé 0,75 kil. d'acide nitrique à 36°Bé par 100 kilogrammes d'acide sulfurique à 50°Bé. Le rendement moyen a été de 478 kilogrammes d'acide par 100 kilogrammes de soufre brûlé et de 462 kilogrammes par 100 kilogrammes de soufre enfourné. La température des chambres était de 90°, 65° et 38°.

L'installation de Rendsbourg a donné aussi d'excellents résultats, notamment en ce qui concerne la dépense en acide nitrique. Le système comporte six chambres dont la flèche a 9,3 m. et la hauteur 7 mètres et occupe, par conséquent 6×475 mètres cubes $= 2850$ mètres cubes. Malheureusement, par suite d'une erreur dans le plan de l'installation, deux tours de Glover qui devaient marcher parallèlement ont été mal placées et interposées entre les fours et les chambres. Après plusieurs essais infructueux, on n'opère plus maintenant qu'avec un seul Glover, mais on ne peut naturellement utiliser complètement tout l'espace des chambres. Néanmoins en procédant convenablement, le système travaille de telle sorte que M. Hess m'écrit en date du 22 février « que c'est irréprochable et que l'on ne peut désirer mieux ». Ci-dessous, on trouvera quelques données, dont je suis redevable à l'obligeance de M. Hess, sur la marche de la fabrication à Rendsbourg. Le rendement moyen a été de 467 kilogrammes d'acide à 50°Bé par 100 kilogrammes de soufre ; c'est un rendement égal aux 95,4 °/₀ du rendement théoriquement possible.

Mois	Pyrites brûlées (tonnes)	Acide à 50° produit (tonnes)	$HAzO^3$ dépensé (tonnes)	Kilogramme d'acide à 50° par mètre cube de chambres	Acide nitrique à 36° consommé		Soufre dans les pyrites °/₀
					par 100 kil. de pyrites	par 100 kil. d'acide à 50°	
Octobre 1901	367,4	849,1	4,448	4,89	1,21	0,52	48,9
Novembre 1901	366,1	855,5	3,550	5,00	0,97	0,42	
Décembre 1901	389,0	870,4	3,860	4,93	0,99	0,44	
Janvier 1901	401,1	906,3	3,438	5,13	0,86	0,38	
Somme ou moyenne	1523,6	3481,3	15,926	5,0	1,00	0,44	48,9

Enfin, pour répondre à une remarque de Lunge, je tiens à faire observer que je ne veux nullement m'attribuer ce qui ne m'appartient pas. Je crois avoir déjà dit, — et cela est connu de tous les techniciens, — que c'est Lunge qui a reconnu et mis en lumière les avantages de la réfrigération. En appliquant ce principe, j'ai choisi une autre voie que Lunge, mais je crois que l'on combinerait avec succès nos deux systèmes. Je ne considère pas du tout le mien comme la solution idéale ou même élégante du problème. Mais il est en rapport avec la construction des chambres et fonctionne facilement et simplement. Peut-être, avec le temps, sera-t-il remplacé par un autre plus complet.

En parlant de « réforme » du procédé des chambres de plomb, ce sont toujours les chambres de plomb que j'ai eu en vue. J'ai toujours dit qu'en introduisant des tours, en particulier les tours à plateaux de Lunge, on pourrait améliorer beaucoup les chambres ; mais celles-ci mêmes ont gardé leur aspect d'il y a cent ans. C'est là que je voulais réformer. Et si l'on devait, ce que je ne crois pas, remplacer complètement les chambres par les tours, il ne serait plus question d'une réforme du procédé ou du système des chambres, mais ce serait l'élimination de celles-ci et la création de quelque chose de tout à fait nouveau, « le procédé des tours à plateaux ».

Mode de traitement des résidus de platine.

Par **M. A. Berthold.**

(*Zeitsohrift für angewandte Chemie*, 1901, p. 621.)

On ne connaît, jusqu'ici, que des méthodes compliquées pour récupérer le platine des résidus de ses sels ; il est donc utile d'en signaler une commode et conduisant sûrement au but cherché.

Quand on laisse reposer longtemps les liquides renfermant du platine il se forme souvent un dépôt ; en outre, en présence d'alcool, il se produit, par réduction, du noir de platine. Dans ces deux cas, on commence par filtrer la solution. Le résidu est repris par l'eau régale et filtré. On ne réunit pas directement ce filtratum à la solution primitive. En effet, en présence d'acides chlorhydrique et nitrique, même pour une très grande dilution et à froid, il se produit continuellement un dégagement de chlore et il reste toujours une certaine quantité de sels de platine en solution une fois qu'on a effectué la réduction. Il est donc nécessaire de chasser l'un ou l'autre ou tous les deux acides par évaporation. Comme, lorsqu'on emploie l'eau régale, on se trouve toujours en présence d'un excès dacide chlorhydrique, c'est ce dernier qui reste après évaporation.

Par évaporation on obtient une masse compacte partiellement réduite, on la reprend par de l'eau chaude et on l'ajoute au liquide filtré primitif.

On commence alors l'opération proprement dite de la récupération du platine. Les composés étrangers existant dans la solution ne peuvent être que les suivants, si l'on tient compte de la marche ordinaire des analyses : le baryum à l'état de chlorure, le potassium, le sodium, le magnésium et l'ammonium ; outre ces bases, de l'alcool et de l'éther, composés qui n'ont pas d'influence nuisible. On peut donc, sans inconvénient, traiter le liquide par du zinc pur, en ajoutant, si c'est nécessaire, de l'acide chlorhydrique. Tous les sels de platine sont réduits en noir de platine, tandis que les sels de Ba, K, Na, AzH^4 restent en solution. S'il s'était séparé du chloroplatinate de potassium, il serait nécessaire d'effectuer la réduction à chaud et de chasser l'alcool et l'éther. Il n'y a aucun inconvénient à opérer sur des solutions diluées car il n'est pas nécessaire de filtrer le liquide, mais seulement de le décanter. On peut aussi employer du zinc impur, en poudre, et c'est même avantageux, la surface libre considérable permet de terminer très rapidement la réduction.

La poudre de zinc renferme surtout As, Fe, Sn, ZnO, C et des poussières. L'oxyde de zinc et le fer entrent en solution, l'arsenic se dégage à l'état d'hydrure et l'étain se dissout ; s'il se formait de l'acide métastannique on le solubiliserait en faisant bouillir le liquide avec de l'acide chlorhydrique. Le carbone reste insoluble, mais il est éliminé ultérieurement par calcination. Rien donc n'empêche d'employer de la poudre de zinc.

Une fois la réduction terminée, ce que l'on reconnaît à la décoloration du liquide, on élimine le zinc non dissous puis on laisse reposer. Une fois le précipité bien rassemblé, on décante avec précaution le liquide surnageant.

Ce résidu est chauffé avec de l'acide chlorhydrique concentré, puis lavé à l'eau chaude, par décantation, jusqu'à ce qu'il ne renferme plus trace de chlore. La présence de Cl indique toujours la présence simultanée de potassium, et cette base doit être éliminée pour qu'elle ne forme pas ensuite un sel double insoluble. Mais par décantation il est impossible d'éliminer complètement le chlorure de potassium. On jette le noir de platine dans un creuset de Gooch séché à 100° et taré et on le lave par filtration ; la masse est souvent très compacte et laisse très difficilement passage au liquide.

Pour accélérer l'opération il faut calciner le noir de platine, il devient alors plus compact et on peut le laver très facilement. Une fois le chlore complètement éliminé, on le calcine, on le pèse et on le jette, avec le creuset, dans de l'eau régale. Connaissant la quantité de platine, il est facile de faire une solution de titre connu.

L'avantage de la méthode réside dans le fait qu'on évite une longue évaporation et qu'on peut, le plus souvent, effectuer la réduction à froid.

Je tiens à signaler qu'on pourrait peut-être réduire électrolytiquement les sels de platine. Il faudrait opérer en solution assez acide pour maintenir les autres métaux en solution. On n'applique pas encore cette méthode, les conditions voulues n'étant, dans le cas qui nous occupe, pas satisfaites. Je ne pense pas, néanmoins, que l'on rencontrerait de bien grandes difficultés et crois que le procédé serait recommandable.

Nous terminerons en résumant les diverses opérations de notre procédé.

1. Filtrer tout le liquide à traiter.
2. Dissoudre le résidu dans l'eau régale, filtrer, chasser les acides par évaporation, reprendre par l'eau chaude et ajouter au premier filtratum.
3. Traiter directement le liquide total obtenu par la poudre de zinc et l'acide chlorhydrique, sans évaporation préalable.
4. Décanter la solution incolore et faire bouillir le résidu avec HCl concentré.
5. Laver à l'eau chaude par décantation jusqu'à ce qu'il ne reste presque plus de chlore.
6. Filtrer dans un creuset de Gooch ; si la filtration se fait mal, calciner.
7. Dissoudre la quantité de platine, après l'avoir pesée dans de l'eau régale et en faire une solution de titre déterminé.

ACADÉMIE DES SCIENCES

Séance du 5 mai. — M. le Secrétaire perpétuel annonce à l'Académie la perte qu'elle vient de faire en la personne de M. Fuchs, Correspondant pour la section de géométrie, décédé à Berlin le 26 avril 1902.

— Etude sur les piles fondées sur le concours d'une réaction saline avec l'action réciproque des liquides oxydants et réducteurs. — Conclusions par M. Berthelot.

En résumé les réaction salines proprement dites sont susceptibles de servir à constituer des éléments de piles, en développant des forces électro-motrices dont la grandeur peut atteindre jusqu'à 0,6 volt., par élément. — L'assemblage de plusieurs éléments permet de réaliser une force électromotrice aussi élevée qu'on le désire. Cependant, en mettant en œuvre des piles semblables, on n'a pas réussi à produire de débit électrolytique extérieur continu et efficace. On obtient au contraire un débit électrolytique extérieur continu et efficace en construisant des piles dont l'énergie dérive de réactions chimiques exercées entre les systèmes précédents et les corps oxydables ou oxydants, soit envisagés séparément, soit opposés les uns aux autres.

— Sur les fonctions des sphéridies des Oursins. Note de M. Yves Delage.

Les sphéridies ne sont pas les organes exclusifs des sensations, d'orientation ainsi qu'on l'a admis jusqu'à présent.

Commissions pour les prix :

Prix Lallemand. — MM. Marey, Bouchard, Perrier, Ranvier, d'Arsonval.

Prix du baron Larrey. — MM. Guyon, Lannelongue, Laveran, Bouchard, Marey.

Prix Montyon (Physiologie expérimentale). — MM. Marey, d'Arsonval, Bouchard, Chauveau, Delage.

Prix Philipeaux. — MM. Marey, d'Arsonval, Chauveau, Bouchard, Perrier.

Prix Serres. — MM. Giard, Delage, Perrier, Rouvier, Chatin.

Prix Pourat. — MM. Marey, Perrier, Giard, d'Arsonval, Chauveau.

Prix Martin Damourette. — MM. Bouchard, d'Arsonval, Guyon, Marey, Laveran.

Prix Montyon (*Arts insolubres*). — MM. Schlœsing, Moissan, Gautier, Haller, Troost

— M. le Secrétaire perpétuel signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance, un volume intitulé : *Exposition 1900.* — La Colonisation, par M. Dislère.

— M. Edmond Perrier, présente à l'Académie au nom de M. le Prince Viazemsky, secrétaire de l'Ambassade de Russie à Paris, un ouvrage en trois volumes intitulé : *Les modifications de l'organisme à l'époque de la puberté*, c'est-à-dire de 10 à 20 ans. Parmi les conclusions de cet ouvrage signalons les deux suivantes : L'internat paraît favorable aux jeunes enfants, défavorable aux jeunes gens.

L'âge de la puberté correspond à une période très accusée d'indiscipline et de paresse intellectuelle, ce qui peut être une indication de valeur pour la rédaction des plans d'étude des établissements d'enseignement.

— Sur une classe de transformations de Bäcklund. Note de M. Goursat.

— Sur la déformation des conoïdes droits. Note de M. Demoulin.

— Le problème des surfaces chargées debout. Solution dans le cas du cylindre de révolution. Note de M. Alban Gros.

— Sur le rôle de la self induction dans les décharges électriques à travers les gaz. Note de M. B. Eginitis.

La variation de la self-induction du circuit de décharge provoque de grandes variations des phénomènes calorifiques prescrites par les pôles entre lesquels les étincelles jaillissent. La température du pôle augmente énormément, présentant du maxima et du minima quand la self induction du circuit prend des valeur croissantes.

— Action d'un champ magnétique intense sur le flux anodique. Note de M. Pellat.

— Action de la self-induction sur les spectres de dissociation des composés. Note de M. A. de Gramont.

L'introduction dans le circuit de faibles self-inductions croissantes, faciles à préparer soi même, permet de simplifier les spectres de dissociation, en éliminant d'abord celui de l'air, puis successivement ceux de différents métalloïdes ce qui est avantageux pour les recherches de chimie analytique.

— Sur la loi de Maxwell $n^2 = K$, pour quelques composés contenant de l'azote. Note de M. Edm. Van Aubel.

Pour l'acéto, le propio, l'isovalero, et l'isocapronitrile, la constante dié'ectrique diminue quand le poids moléculaire s'élève, tandis que l'indice de réfraction s'élève dans ces conditions.

— Glucose et carbonate de Cérium. Sur un nouveau mécanisme d'oxydation provoquée. Note de M. André Job.

Si l'on met en présence une liqueur alcaline cérique obtenue en dissolvant le nitrate cérique ammoniacal dans une solution concentrée de glucose, et une solution de carbonate potassique, on constate que la solution cérique se décolore et est réduite, elle redevient rouge quand on l'agite à l'air. Ces faits apportent une conformation nouvelle à la théorie exposée par M. Bach sur le rôle des peroxydes dans les oxydations lentes.

— Sur les alliage du cadmium avec le baryum et le calcium. Note de M. Henri Gautier.

Ces alliages s'obtiennent par un procédé analogue à celui qui a permis de préparer l'alliage cadmium strontium.

— Sur un oxycarbure de cérium. Note de M. Jean Sterba.

Un oxycarbure de cérium bien défini et parfaitement cristallisé de formule $C^2Ce_2CeO^3$ qui se forme

toujours au commencement de la réduction de l'oxyde par le charbon a été préparé en chauffant de l'oxyde de cérium pur avec du charbon dans un four électrique. Cet oxycarbure est relativement stable dans l'eau et l'air, et donne, par décomposition par les acides seulement des carbures d'hydrogène non saturés. On n'obtient par d'autre carbure au four électrique que C^2Ce et l'oxycarbure $C^2Ce_2CeO^3$.

— Sur l'anhydride arsénique et ses hydrates. Note de M. AUGER.

Les seuls hydrates connus sont $(AsO^4H^3)^2H^2O$ et $As^4O^{13}H^6$. Les hydrates AsO^4H^3, $As^2O^7H^4$, AsO^3H décrits par Kopp n'ont pas pu être obtenus.

L'anhydride arsénique se forme vers 180°C., il est stable même à 400°C, se décompose ou rouge sombre et ne peut être obtenu à l'état fondu.

— Préparation et propriétés des chloro-bromo et iodosulfobismuthites de plomb. Note de M. Fernand DUCATTE.

La présence de l'élément halogène dans les produits obtenus par l'action de chlorure, bromure et iodure de plomb sur le sulfure de bismuth n'est pas exceptionnelle ; elle est au contraire la règle et la proportion de cet élément est déterminée par la formule générale PbS, Bi^2S^3, 2BiSX, dans laquelle X peut remplacer Cl, Br ou I.

Sur quelques dérivés de l'éther pyruvylpyruvique. Note de M. J. SIMON.

L'éther pyruvylpyruvique est inconnu. Cependant dans l'action de l'aniline sur le pyruvate d'éthyle l'auteur a isolé la combinaison :

$$\begin{array}{ccccccc} CH^3 - & C & - COCH^2 - & C & - CO^3C^2H^5 & & \\ & \| & & \| & & & (\text{Ether A}) \\ & Az - C^6H^5 & & Az - C^6H^5 & & & \end{array}$$

qu'il est légitime de considérer comme le produit de condensation de cet éther tricétonique avec deux molécules d'aniline.

Un seul groupe phénylimide a pu être enlevé à cet éther α-γ dicétonique (Ether B) peut s'obtenir en traitant l'éther A par 10 parties d'acide sulfurique. C'est un corps blanc bien cristallisé fondant sans décomposition à 139°-140°. Il est insoluble dans les acides minéraux froids et étendus, soluble sans altération dans les alcalis. — Si on fait bouillir la solution potassique de cet éther, il y a saponification et les acides précipitent de la solution l'acide dicétonique correspondant qui est cristallin et se décompose vers 132-133°.

— Sur l'action mutuelle des chlorures d'acides et du méthanal. Note de M. DESCUDÉ.

Dans l'action des chlorures d'acides sur le méthanal il se forme soit un éther méthylénique soit un anhydride suivant que l'on emploie un chlorure mono ou bibasique. Or, le mécanisme de cette réaction peut s'expliquer par suite de la formation d'oxyde de méthyle bichloré de Regnault. On peut dans le cas du chlorure de benzoyle représenter la réaction par les trois équations ci-dessous :

$$a)\quad C^6H^5 - COCl + CH^2O = C^6H^5 - COOCH^2Cl$$

$$b)\ \left\{\begin{array}{l} C^6H^5 - COO - CH^2Cl \\ C^6H^5 - COO - CH^2Cl \end{array}\right. = \begin{array}{l} C^6H^5 - CO \\ C^6H^5 - CO \end{array}\!\!\Big\rangle O + O\Big\langle\!\!\begin{array}{l} CH^2Cl \\ CH^2Cl \end{array}$$

$$c)\ \left\{\begin{array}{l} C^6H^5 - CO \\ C^6H^5 - CO \end{array}\right.\!\!\Big\rangle O + CH^2O = \begin{array}{l} C^6H^5 - COO \\ C^6H^5 - COO \end{array}\!\!\Big\rangle CH^2$$

— Sur la combinaison du tétrazoditolylsulfite de sodium avec les amines aromatiques et les phénols et leur transformation en colorants azoïques par MM. SEYEWETZ et BIOT.

Les amines aromatiques peuvent donner avec le tétrazoditolylsulfite de sodium des combinaisons non colorantes transformables en colorants azoiques, par l'action de la lumière ou par l'ébullition prolongée avec l'alcool. — Les alcalis et les acides les transforment par ébullition prolongée en amine et tétrazosulfite de sodium. On peut expliquer le caractère non colorant de ces combinaisons en admettant la migration d'un H sur l'azote pour former un dérivé hydrazinique. Il y a un groupe amidogène diazotable. Mais ce n'est que dans lequel le diazo peut se faire au para relativement au groupe AzH^2 de l'amine réagissante.

— Sur l'addition de l'acide hypochloreux au propylène. Note de M. Louis HENRY.

Cette note a pour but de répondre à une assertion contenue dans la communication faite le 7 avril dernier par M. Tiffeneau. L'auteur admet que lors de l'addition de (OH) Cl au propylène, il se produit simultanément les deux chlorhydrines : Cl CH^2-CH, (OH) — CH^3 et (OH) CH^2—CH Cl—CH^3). Mais ici, comme dans le cas des dérivés allyliques CH^2—CH=CH^2 donne une réaction prépondérante à la réaction.

— Développement du Blackrot. Note de M. PRUNET.

— Les roches éruptives carbonifères de la Creuse. Note de M. de LAUNAY.

— Etudes d'échantillons d'eaux et de fonds provenant de l'Atlantique Nord. Note de M. J. THOULET.

— M. PELLET adresse une note : *Sur l'approximation des racines réelles des équations.*

— M. GUÉPIN adresse une note intitulée : *La prostate et les vésicules séminales.*

— MM. BERSIER adresse diverses rectifications à son mémoire sur l'aviation.

Séance du 12 mai. — Notice sur les travaux de M. Lazare Fuchs, par M. CAMILLE JORDAN.

M. Fuchs occupait une place éminente parmi les mathématiciens de l'Allemagne. Ses premiers travaux ont eu pour objet l'étude arithmétique des entiers complexes ; mais il ne tarda pas à délaisser l'arithmétique pour le calcul intégral ; et son nom vivra surtout par ses belles recherches sur l'application des principes de la théorie des fonctions aux équations différentielles.

— Etude du siliciure de lithium. Note de M. Moissan.

On obtient le siliciure de lithium en chauffant peu à peu au rouge sombre un mélange de lithium et de silicium porphyrisé. C'est un corps cristallisé bleu indigo, sa densité prise dans l'essence de térébenthine est voisine de 1. 12. Il se dissocie au-dessous de 600°, dans le vide ; sa principale propriété est de se décomposer par l'eau en hydrogène silicié spontanément inflammable, si l'attaque est brusque ; si elle est lente, il ne se dégage que de l'hydrogène, cela tient à ce que dans ce dernier cas l'eau devenant peu à peu alcaline, l'hydrogène silicié formé se décompose au fur et à mesure de sa formation.

— Sur le tremblement de terre du 6 mai 1902. — Note de M. Michel Lévy.

Une secousse sismique de direction nord-est s'est fait sentir à Grenoble à 3 heures 4 minutes 49 secondes du matin, heure du méridien de Paris. La même secousse a été ressentie dans le sud-ouest de la France et le long de la côte orientale de l'Espagne, surtout aux environs de Murcie. Une observation précise faite à Floirac près Bordeaux, indique qu'une seconde a eu lieu dans la direction nord-ouest à 3 heures 5 minutes 30 secondes, soit 41 secondes après celle de Grenoble. En leur supposant une vitesse de 3 kilomètres à la seconde, l'épicentre devrait être à 123 kilomètres plus éloigné de Floirac que de Grenoble, et d'ailleurs au sud-est de Floirac, au sud-ouest de Grenoble ; ces considérations théoriques et hypothétiques le placeraient donc en pleine Méditerranée à l'est de Murcie au sud de Minorque. Ce tremblement de terre affecte l'effondrement en ovale méditerranéen, c'est aussi le long d'un effondrement en ovale méditerranéen, celui des PetitesAntilles qu'a eu lieu le 8 mai la terrible catastrophe de la Martinique.

— Sur les fluides compressibles visqueux. — Note de M. P. Duhem.

— Coloration noire des rochers formant les cataractes du Nil. Note de MM. Lortet et Hugounenq.

— Sur un projet d'organisation d'un service d'exploration scientifique en Indo-Chine. Rapport de M. de Lapparent.

Commissions pour les prix :

Prix Wilde. — MM. Berthelot, Lœwy, Maurice Lévy, Bertrand, Fouquet.

Prix Cahours. — MM. Moissan, Troost, Gautier, Maller, Berthelot.

Prix Tchihatchef. — MM. Grandidier, Perrier, Bouquet de la Grye, de Lapparent, Van Tieghem.

Prix Jérome Ponti. — MM. Berthelot, Darboux, Mascart, Bouquet de la Grye, Sarrau.

Prix Delalande Guérineau. — MM. Grandidier, Gaudry, Bouquet de la Grye, Perrier, Bassot.

Prix Saintour. — MM. Berthelot. Poincaré, Gaudry, Darboux, Lippmann.

Prix Gegner. — MM. Berthelot, Mascart, Bassot, Faye. Michel Lévy.

Prix Trémont. — MM. Brouardel, Lannelongue, Berthelot, Maurice Lévy, Mascart.

— M. le Secrétaire perpétuel signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance du volume intitulé : « Etude géologique et minière des provinces chinoises voisines du Tonkin », par M A. Leclère.

M. Appell présente le tome I de la seconde édition de son traité de *Mécanique Rationnelle*.

— M. Janssen présente une photographie de la couronne solaire effectuée à la Réunion, par M. le Dr Binot, lors de l'éclipse totale du 17 mai 1901.

— Influence des erreurs instrumentales sur les coordonnées rectilignes des astres photographiées. Note de M Th. Trépied.

— Sur quelques systèmes orthogonaux et leur application au problème de la déformation du paraboloïde de révolution. Note de M. de Tannenberg.

— Sur une classe de transformations des équations aux dérivées partielles du second ordre. Note de M. J. Clairin.

— Sur la prévision des débits minima des sources de la Vanne. Note de M. Ed. Maillet.

Aujourd'hui, d'après les totaux de pluie de la saison froide 1901-1902 (234 millimètres à Troyes, 289 millimètres à Sens), on peut prévoir que les débits moyens mensuels minima des deux sources précitées pendant le deuxième semestre de 1902, pourront s'abaisser à environ 100 à 110 litres pour Cérilly et 320 litres pour Armentière et Drains.

— Sur le spectre continu de l'étincelle électrique. Note de M. Eginitis.

— Sur une perturbation électrique observée le 8 mai. Note de M Moureaux.

Le tremblement de terre du 6 mai n'a pas eu d'action sensible sur l'enregistreur magnétique du Val-Joyeux, ni sur celui de Perpignan où les secousses ont été ressenties. La catastrophe de la Martinique paraît avoir eu lieu le 8 mai vers 8 heures du matin, heure correspondant à midi 14 minutes, temps moyen de Paris. Elle ne semble pas avoir agi sur le baromètre comme l'éruption de Krakatoa.

A l'observatoire du Val-Joyeux, près de Saint Cyr, une perturbation magnétique s'est manifestée à midi 6 minutes et a continué jusqu'à 8 heures du soir affectant surtout la composante horizontale.

— Sur la pluie d'encre du 7 mai 1902. Note de M. Moureaux.

Cette pluie d'encre remarquée au Parc Saint-Maur et dans les environs, paraît être due à des particules charbonneuses provenant d'un incendie qui se serait produit à Bondy, à 5 kilomètres, au nord du Parc Saint-Maur.

— Sur les conditions de formation et de stabilité des hydrures et azotures alcalino-terreux Note de M. Henri Gautier.

Dans cette note. l'auteur fait remarquer certaines particularités qu'il a constatées dans la préparation de l'hydrure de strontium. Il a reconnu que l'hydrure de strontium absorbe de l'hydrogène dont la quantité varie avec la température, celui de baryum présente la même propriété qui n'existe pas pour l'hydrure de calcium. A la température de 675°, les trois hydrures sont dissociables. L'azote est lui aussi absorbé par les hydrures, mais tandis que pour ceux de strontium et de baryum, l'hydrogène est partiellement remplacé par l'azote vers 600°. pour celui de calcium, la substitution n'a lieu que vers 700°, c'est à-dire au-dessus de sa température de dissociation.

La détermination de la tension de dissociation n'a pu être faite, car des mesures exactes n'ont pu

être exécutées en raison de la volatilité des métaux alcalino-terreux et de la non uniformité de la température aux différents points de l'appareil. (Il ne nous paraît pas facile de déterminer dans de telles conditions la composition exacte des hydrures alcalino-terreux, parce que ces hydrures absorbent de l'hydrogène et que l'on ne peut établir la constante de dissociation.)

— Sur quelques dérivés de l'anthraquinone obtenus dans l'action du bioxyde de sodium sur les aloïnes et leurs produits halogènes. Note de M. E. Léger.

En faisant réagir à chaud le bioxyde de sodium sur de la barbaloïne et l'isobarbaloïne, on obtient de la méthylisonychrysasine. Avec la nataloïne et l'homonataloïne, on obtient une méthylisoxychrysasine isomère. Il se forme en même temps que ces chrysasines des pentoses.

— Sur un nouvel acide diméthylglutarique. Note de M. E. Blaise.

En faisant réagir le pentabromure de phosphore sur l'oxypivalate d'éthyle, on obtient un éther bromé bouillant à 83-84° sous 20 millimètres de pression. Il était à supposer que cet éther conduirait à la synthèse de l'acide α-α-diméthylglutarique dérivé du camphre par oxydation de ses dérivés. En réalité, on obtient un acide différent. En effet, le bromo oxypiralate d'éthyle traité par l'éther cyanacétique potassé, donne un acide glutarique diméthylé, bien différent de celui dérivé du camphre. C'est peut-être un acide α-β-diméthyl glutarique qui aurait pris naissance par une transposition moléculaire très profonde au cours des réactions.

— Synthèse de la Menthone. Note de M. G. Leser.

En chauffant l'acétyl méthylcyclo hexanone avec l'iodure d'isopropyle, on obtient un corps bouillant à 133-135° sous 13 millimètres. Saponifié par une solution de potasse dans l'alcool méthylique, on obtient une petite quantité d'une cétone possédant l'odeur caractéristique de la menthone donnant une demi carbazone fusible à 179-180° et un acide menthoximique fondant à 98-99°.

— Sur la composition et l'âge des terrains métamorphiques de la Crète. Note de M. L. Cayeux.

— Sur certaines réactions chromatiques des globules rouges du sang des diabétiques. Note de M. Le Goff.

Lorsqu'on plonge une lame de sang diabétique fixé par la chaleur, dans une dissolution de la combinaison éosine bleu méthylène, on constate que les hématies diabétiques décomposent cette combinaison pour s'emparer du bleu métylène, alors que celles du sang normal dans les mêmes conditions fixent l'éosine.

— M. Mitour adresse une note portant pour titre : Phosphorescence et Phosphorographie. »

Séance du 20 mai. — Sur les dispositions optiques propres à remédier aux troubles visuels dans les cas de kératocone. Note de M. J. Janssen.

— Sur la composition des cendres projetées le 3 mai 1902 par la montagne Pelée. Note de M. Michel Lévy.

Un examen rapide de ces cendres y décèle des feldspaths tricliniques présentant les propriétés optiques de l'andésine et quelques cristaux de bisilicate ferrifère qui doivent être de l'hypersthène, à cause de la biréfringence relativement peu élevée. On sait que dans la mer des Antilles, les derniers plissements sont d'âge post-crétacé, l'ère des effondrements et du volcanisme paraît débuter avec l'oligocène ; les éruptions se sont prolongées jusqu'à l'époque actuelle étant fourni des produits très variés : andesites, rhyolites, basaltes.

— Sur la spermatogénèse des Diptères du genre *Sciara*. Note de M. Alfred Giard.

L'émission des éléments spermatiques est accompagnée chez les *Sciara*, de phénomènes presque aussi extraordinairement compliqués que ceux qu'on observe chez les Hirudinées et les Céphalopodes. A la vérité, il n'y a jamais production d'une capsule cornée constituant un vrai spermatophore ; mais la mise en liberté du spermatozoïde exige un appareil et des cellules sécrétrices dont le fonctionnement rappelle à bien des points de vue celui du peloton et du bouchon des *Lepia* et des *Rossia*, tel que nous l'a fait connaître Racovitza.

— Hydrogénation des carbures éthyléniques par la méthode de contact. Note de MM Paul Sabatier et J. B. Senderens.

Il résulte de cette note que l'hydrogénation directe semble ne pouvoir être réalisée par l'intermédiaire du cuivre que pour les *carbures éthyléniques* α, c'est-à dire pour ceux où l'un des groupes CH^2 de l'éthylène demeure non substitué.

Le *styrolène* ou le *phényléthylène* $C^6H^5 . CH = CH^2$ appartient à cette classe, et, effectivement il a été démontré (C. R 1901, CXXXII, 1254), que le cuivre permet de le transformer régulièrement en *Ethylbenzène*.

Généralement, on attribue au *limonène* la formule $CH^3 - C^6H^8 - C\begin{matrix}\diagup CH^3 \\ \diagdown CH^2\end{matrix}$.

On peut prévoir que le cuivre ne pourra réaliser l'hydrogénation du noyau cyclique, mais qu'il agira sur la branche éthylénique α. C'est en effet ce qui arrive : l'action prolongée de l'hydrogène vers 190° C. ; en présence du cuivre, change le limonène en carbure $C^{10}H^{18}$, qui bout à 170° (corr.) et dont la densité d_0 est 0,827. Le carbure est violemment attaqué par le mélange nitrosulfurique.

L'hydrogénation en présence du nickel le transforme en méthylparaisopropylhexane (hexahydrocymène) C'est donc un isomère de position du *menthène*.

Commissions pour les prix : Grand Prix des sciences mathématiques. Commission chargée de présenter une question pour 1904. MM. Picard, Poincaré, Jordan, Appell, Painlevé.

Commission chargée de présenter une question de prix Bordin pour 1904. — MM. Emile Picard, Poincaré, Appell, Painlevé, Jordan.

Commission chargée de présenter une question de prix Gay, pour l'année 1904. MM Bouquet de la Grye, Grandidier, Bassot, Hatt. de Lapparent.

Commission pour le Prix Vaillant, année 1904. — MM. Darboux, Berthelot, Bouquet de la Grye, Maurice Lévy, Van Tieghem.

Commission pour le Prix Damoiseau (1905). — MM. Lœwy, Janssen, Callandreau, Wolf, Radau.

Commission pour le Prix Alhumbert (1905). MM. Darboux, Bouquet de la Guye, Berthelot, Gaudry, Maurice Lévy.

— M. E. Von Leyden adresse ses remerciements à l'Académie, pour le témoignage de sympathie qu'elle lui a fait parvenir à l'occasion de son 70e anniversaire.

— Sur les propriétés arithmétiques des fonctions entières et quasi-entières. Note de M. Ed. Maillet.

— Sur la force répulsive et les actions électriques émanées du Soleil. Application aux nébuleuses. Note de M. H. Deslandres.

Dans un mémoire « sur la cause de l'auréole boréale » publiée dans les *Annales* de Drude, M. Arrhénius explique cette dernière au moyen de la théorie des ions appliqués aux corps célestes. Il explique la force répulsive du soleil par l'ionisation des particules gazeuses qui, repoussées dans tous les sens par le soleil avec des vitesses variables, permettent à Arrhénius d'expliquer tous les phénomènes célestes. Une autre hypothèse émise par le savant suédois suppose l'émission de rayons cathodiques par les couches supérieures raréfiées de l'atmosphère solaire. C'est justement cette hypothèse qui a été présentée en 1896 par M. Deslandres pour expliquer la force répulsive du soleil.

Quant aux nébuleuses, Arrhénius explique simplement leur lumière par les particules électrisées qui leur arrivent de tous les points de l'espace. Cette explication est insuffisante. Presque toutes les nébuleuses montrent plus ou moins la structure en spirale qui implique une force répulsive émanée du noyau comparable à la force répulsive qui forme le noyau des comètes. Cette force, que l'on peut opposer à l'attraction newtonienne, doit jouer un rôle important dans l'évolution des mondes stellaires. La lumière des nébuleuses comme la force répulsive doit provenir du noyau. Généralisant cette idée que les corps célestes, étant formés de la même matière, doivent présenter tous les mêmes phénomènes, mais dans des proportions différentes d'où la diversité des apparences. M. Deslandres admet que la Terre doit avoir une couronne comme le Soleil et une queue comme les Comètes, de même le Soleil doit ressembler en petit à une nébuleuse.

— Sur la constitution de la matière et la spectroscopie. Note de M. Eginitis.

La variation de la self-induction possède la propriété très importante de faire apparaître les différences de quelques propriétés de la matière. L'expérience démontre que : 1° l'intensité des différentes raies d'un métal dépend de la nature des métaux avec lesquels il coexiste, et de la nature du milieu (qui peut être formé par les pôles eux-mêmes pendant les décharges) ; 2° quelques raies des métaux simples forment des groupements dont les variations sont dues probablement à la variété de la constitution des particules rayonnantes et de la nature des pôles ; 3° une relation paraît exister entre ces groupements et les groupements des raies qui ont la même vitesse ; 4° les vapeurs métalliques pendant les décharges présentent des propriétés électriques qui varient avec leur nature et diffèrent considérablement de celles de l'air ; 5° l'usage de la self-induction dans les décharges électriques à travers les gaz constitue une méthode qui permet d'examiner la constitution de la matière.

— L'action de la lumière sur les pierres précieuses. Note de M. Chaumet.

Les diamants qui projettent les feux les plus vifs ne sont pas toujours ceux dont la taille est la plus régulière mais bien ceux qui, examinés à la lumière violette, se montrent les plus nettement fluorescents. Tandis que les diamants non fluorescents, frappés par cette lumière, se colorent simplement en violet, les pierres les plus éclatantes affectent une fluorescence notable, d'un bleu clair très lumineux. Un fait très curieux a été remarqué chez un diamant jaune qui offrait à la lumière du jour comme à la lumière artificielle des reflets d'or remarquablement caractérisés. La lumière violette n'y excitait aucune fluorescence, mais faisait naître par endroits des feux d'un rouge vif, surtout sur les bords taillés en biseau. Après l'application de la lumière qui avait duré à peine quelques minutes, la teinte du diamant avait passé de jaune à brun foncé ; mais au bout de 24 heures, le diamant avait repris la couleur et l'éclat du début. Un autre fait d'une grande portée pratique a été observé sur les rubis. On sait que la valeur des rubis de Birmanie est bien supérieure à celle des rubis de Siam. Or, les rubis de Siam laissent passer les rayons violets en manifestant une fluorescence peu appréciable, tandis que ceux de Birmanie, tous très fluorescents s'illuminent, d'une vive lueur rouge qui les fait nettement ressortir en clair, lorsqu'ils sont mêlés à ceux de l'autre provenance demeurés plus sombres.

— Dosage volumétrique des iodures en présence des chlorures et des bromures. Note de M. V. Thomas.

Le procédé de dosage qui fait l'objet de cette note est basé sur la réaction suivante :

$$TlCl^3 + 3KI = TlI + 3KCl + I^2.$$

S'il y a un excès de sel thallique tout l'iode est mis en liberté

$$TCl^3 + 2KI = TlCl + 2KCl + I^2$$

Le procédé revient donc à mettre l'iode en liberté, à le chasser par un courant d'air et l'on titre le sel thallique non réduit. Les solutions à employer sont les suivantes : 1° une solution titrée d'iodure de potassium ; 2° Une solution quelconque de $TlCl^3$ (10 à 15 grammes litre) ; 3° une solution quelconque d'hyposulfite ; 4° une solution d'iodure de potassium ioduré.

— De l'action des sulfites sur les nitroprussiates (réaction de Bœdeker). Note de M. Juan Fages.

La seule remarque importante et qui présente un certain intérêt au point de vue analytique, c'est que l'addition d'un peu de ferrocyanure de potassium, qui a été indiquée comme augmentant la sensibilité de la réaction, a une action très irrégulière, elle peut même diminuer la sensibilité.

— Un procédé de synthèse graduel des aldéhydes. Note de MM. Bouveault et Wahl.

Le procédé consiste dans la réduction soit par l'amalgame d'aluminium, soit par la poudre de zinc et

l'acide acétique, en évitant un excès de ce dernier. Ainsi avec le nitroisobutylène provenant de la décomposition de l'α-nitrodiméthacrylate d'éthyle par le sodium en présence de l'éther humide ou mieux des alcools à 50°-60° fixe, 4 atomes d'hydrogène et se change en aldéhyde isobutyrique en passant par l'oxime. Le nitrostyrolène donne de même l'aldéhyde phénylacétique en passant par l'oxime. Il est à remarquer que l'α-nitrodiméthacrylate d'éthyle réduit dans les mêmes conditions que l'α-nitroisobutylène ne donne pas une oxime mais une amine.

— Les éléments sexuels et la fécondation chez les *Pterocephalus*. Note de MM. Léger et Duboscq.

Chez les Dactylophorides, comme chez les Stylorhinchides, la conjugaison est anisogame au plus haut degré ; mais tandis que chez les *Stylorinchus*, les spermatozoïdes très gros portent avec eux la plus grande partie des réserves nutritives, chez les *Pterocephalus* ils sont au contraire très petits et, conformément à la loi générale, ce sont les œufs qui renferment le vitellus nutritif.

— Sur la destruction de certains insectes nuisibles en Agriculture et notamment de la chenille fileuse du prunier. Note de M. J. Laborde.

Voici la composition d'un insecticide qui réussit fort bien. Gomme de pin 1,500 kil. — Soude caustique (non carbonatée), 0,200 kil. — Ammoniaque à 22°, 1 litre. — Eau environ 1 litre.

— Le *Sarcocystis tenella* parasite de l'homme. Note de M. Paul Vuillemin.

Le *Sarcocystis tenalla* (Raillet), qui est très répandu chez le mouton, a été trouvé chez deux sujets humain, l'un supplicié et l'autre tuberculeux.

— Sur le *kinkéliba ;* son origine botanique. Note de MM. Perrot et Lefèvre.

Le kinkéliba croît en Afrique dans les sols sablonneux (Cayor) ou sur les plateaux ferrugineux (Thiès plateau du Soudan), sur les grès de Koulikoro dans les sols alluvionnaires riches en humus de la Casamance, etc. Les feuilles employées en décoction constituent l'un des médicaments les plus courants de la médecine indigène, et le bois en est très recherché par les Mandingues pour faire des manches d'outils. L'espèce végétale qui fournit le kinkéliba est le *Combretum altum* de Guillemin et Perrottet, identique au *Combretum micranthum* Don., ainsi que l'avait indiqué M. Engler du Muséum de Berlin. Du reste, ce végétal présente un polymorphisme dépendant des conditions biologiques naturelles. Il a tantôt l'aspect d'une liane, tantôt il se présente en buisson touffu à feuillage très dense. De là, les divergences entre les différents botanistes et ce qui fait que M. Heckel l'a attribué au *Combretum Raimbaulti* qui n'est qu'une des formes du *micranthum*.

— Sur les rapports tectoniques entre la Grèce et la Crète occidentale. Note de M. L. Cayeux.

— Un point de la géologie des environs de Bayonne. Note de M. Chudeau.

— Sur un principe de classification rationnelle des gorges creusées par les cours d'eau. Note de M. J. Brunhes.

Etudes microbiologiques du rouissage aérobie du lin. Note de M. Hauman.

Le rouissage aérobie du lin est une action purement biologique qui peut être accomplie par les bactéries et les moisissures banales de l'atmosphère et de la surface du sol. Il est la conséquence de la disparition dans les tiges des tissus jeunes gorgés de corps pectiques qui séparent les faisceaux fibreux et des lamelles de pectate de chaux unissant les fibres de ces faisceaux.

— De l'influence des lécithines sur le développement du squelette et du tissu nerveux. Note de MM. A. Desgrez et Aly Zaky.

— La vaccination contre les pasteurelloses (fièvre typhoïde du cheval, maladie des jeunes chiens, choléra des poules, septicémies hémorrhagiques du mouton, du bœuf, du porc, etc.) Note de MM. Joseph et Marcel Lignières.

— Etiologie du chancre et de la gomme des arbres fruitiers. Note de M. Brzezinski.

— M. Casalonga adresse une note sur « une nouvelle analyse du cycle de Carnot et les conséquences qui en découlent ».

Séance du 26 mai. — Le moteur-muscle employé à une production de travail positif. Comparaison avec les moteurs inanimés, au point de vue de la dissociation des divers éléments constitutifs de la dépense d'énergie qu'entraîne ce travail, par M. A. Chauveau.

— Sur l'étiologie des larves de *Sciara medullaris Gd.* Note de M. Alfred Giard.

— Synthèse de divers pétroles : contribution à la théorie de formation des pétroles naturels. Note de MM. Paul Sabatier et J.-B. Senderens.

Par hydrogénation directe de l'acétylène par l'hydrogène gazeux, réalisée à froid ou à une température peu élevée en présence du nickel réduit, on obtient de l'éthane, accompagnée d'une certaine proportion de carbures forméniques, supérieurs ou liquides. Si l'on fait passer de l'acétylène sur une colonne de nickel chauffée vers 200°, on obtient un liquide présentant la composition, la densité et les caractères physiques des *pétroles d'Amérique*. Maintenant, si l'on fait passer l'acétylène seul sur du nickel, cet acétylène fournit, par incandescence, des produits non saturés qui, amenés par un excès d'hydrogène sur du nickel modérément chaud, donnent du *pétrole caucasique*. La production de *pètroles intermédiaires*, à la fois forméniques et naphténiques, peut être réalisé par le même mode, quand l'acétylène est d'abord, avant l'incandescence, mélangé à une certaine dose d'hydrogène.

Si l'hydrogénation consécutive à l'incandescence avait lieu au-dessus de 300°, les cyclohexanes seraient partiellement dissociés et, par suite, ils demeureraient accompagnés de carbures cycliques non saturés comme dans les *pétroles de Galicie*.

Par ces différentes synthèses, on peut se rendre compte du mode de formation des pétroles naturels.

— MM. Michel Levy, Guignard, Grandidier, Perrier, de Lapparent, Delage, Bonnier, Giard, sont désignés pour former la Commission permanente de contrôle du service d'exploration scientifique en Indo-Chine ; cette commission doit comprendre en outre, le secrétaire perpétuel pour les sciences physiques.

M. Torrès adresse un Mémoire sur un avant-projet de ballon à quille intérieure.

— M. le Secrétaire perpétuel signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance : deux

volumes intitulés : « Les ingénieurs géographes militaires, 1624–1831, Etude historique », par le colonel BERTHAULT.

— Un volume intitulé : « Les Dromiacés et les Oxystomes », par Alphonse MILNE EDWARDS et E. L. BOUVIER.

— M. Charles JANET prie l'Académie de vouloir bien le comprendre parmi les candidats à la place vacante dans la section d'anatomie et zoologie.

— Sur les rayons de convergence d'une série double. Note de M. Eugène FABRY.

— Sur la représentation exponentielle générale et quelques-unes de ses applications. Note de M. L. DESAINT.

— Sur les fonctions variables complexes. Nate de M. D. POMPÉIU.

— Récepteur de télégraphie sans fil. Note de M. Edouard BRANLY.

— Sur la décharge électrique dans la flamme. Note de M. Jules SEMENOV.

La décharge dans la flamme, nettement dissymétrique, permet de constater les faits suivants : 1° Le pôle négatif s'échauffe beaucoup plus que le pôle positif; 2° Du pôle positif vers le pôle négatif, et toujours dans un seul sens, il se fait un véritable trausport de particules matérielles qui suivent toutes les sinuosités de l'étincelle; 3° Le pôle négatif est le siège d'un phénomène de reflux de particules matérielles, dont la direction paraît indépendante de la position des deux pôles.

— Sur la température de l'arc électrique. Note de M. Ch. FÉRY.

M. Violle a le premier démontré que la température du cratère de l'arc est indépendante de l'intensité du courant, comme représentant un changement d'état physique (ébullition du carbone) ; cette remarque donne à la détermination de la température du charbon positif de l'arc une importance assez grande. Ce n'est, on le sait, que par extrapolation de lois physiques bien étudiées, qu'on est arrivé à l'évaluation de cette température. M. Violle trouve 3500° par extrapolation de la loi de variation de la chaleur spécifique du carbone. MM. Wilson et Gray, en extrapolant la couche représentant le rayonnement de l'oxyde de cuivre, arrivent à 3400°. M. Le Chatelier indique 4100° en étudiant par son pyromètre optique l'émission lumineuse ($\lambda = 0\mu,659$) des corps noirs. M. Wanner, en extrapolant les droites isochromatiques du charbon des lampes, trouve 3427° pour les charbons à mèche et 3577° pour le charbon de cornue. En appliquant la loi de Stefan, on obtient une valeur identique à celle trouvée par M. Violle. Si l'en emploie la formule de Wien $I_0 = C\lambda^{-5} l^{\frac{C\lambda}{\theta}}$ et si l'on se sert du pyromètre optique de M. Le Chatelier, dans lequel l'équilibre optique est ramené au moyen d'un prisme de verre absorbant très aigu, on obtient 3867° en lumière rouge et 3897° en lumière verte. Les chiffres ont été contrôlés avec des charbons graphitiques très purs, qui ont fourni les mêmes résultats. Si l'on rapproche ces nombres de celui obtenu par M. Le Chatelier, 4100° également, plus élevé, il semble que le charbon ne se comporte plus à son point d'ébullition comme un corps parfaitement noir, pour lequel seulement, ces formules sont applicables. (Toutes ces variations de la température de l'arc, prouvent que le carbone est un élément dont la molécule est très instable et tend à se polymériser. C'est ce qui explique la facilité avec laquelle certains dérivés se polymérisent facilement, tels sont le cyanogène et ses dérivés, pour ne citer que les plus simples.)

— Champs de force de diffusion bipolaires. Note de M. S. LEDUC.

— Sur les modifications apportées par la self-induction à quelques spectres de dissociation. Note de M. A. de GRAMONT.

Les recherches qui font l'objet de cette note et effectuées sur des métalloïdes confirment les conclusions de M. Hemsalech sur son étude des métaux. Pour le carbone et le silicium, notamment, les raies qui disparaissent très rapidement par l'action de la self Cβ et Siε, sont parmi les plus vives de leurs spectres. Il semblerait donc bien que, dans les vapeurs qui constituent l'auréole produite par la décharge oscillantes certains systèmes de raies d'un même corps correspondraient à des parties dissemblables de conductibilité différente, ou, si l'on préfère, de plus ou moins facile transmission de la décharge.

— Emploi de l'urine pour le développement de la plaque photographique. Note de M. R. A. REISS.

— Sur la température du maximum de densité et sur la conductivité électrique de quelques solutions de bromure et iodure de baryum et de chlorure, bromure et iodure de calcium. Note de MM. L. C. de COPPET et W. MÜLLER.

L'abaissement moléculaire du maximum de densité est constant ou légèrement croissant. Comme pour les sels alcalins halogénés, il est plus grand pour les iodures que pour les bromures, pour les bromures que pour les chlorures. Il est plus grand pour les sels de baryum que pour les sels correspondants de calcium. Comme on devait s'y attendre, la conductivité électrique moléculaire est décroissante.

Sur quelques propriétés physiques de l'hydrogène telluré. Note de MM. de FORCRAND et FONZES-DIACON.

Voici les déterminations qui ont été faites sur l'hydrogène telluré :

T (température d'ébullition)	0° C. ou 273° absolu
T' (température de fusion)	— 48° C. ou 225° absoiu
D (densité liquide)	2,57
$\frac{PM}{D}$ (volume moléculaire)	49,75

Si l'on compare ces valeurs à celles trouvées pour l'hydrogène sulfuré et l'hydrogène selénié, on remarque que les analogies sont moins marquées ; comme il arrive pour les métalloïdes à poids atomique élevé, bien que les points de fusion et d'ébullition s'élèvent à mesure que les poids atomiques augmentent et que les trois hydrures conservent encore une allure générale assez analogue.

— Préparation et propriétés des chlorobromo et iodosulfobismuthites de cuivre. Note de M. Fernand DUCATTE.

On prépare les combinaisons sulfobismuthiques halogénées du cuivre d'une manière analogue à celle employée pour la préparation des combinaisons de plomb. La formule générale de ces nouveaux composés est représentée par $2Cu^2S$, Bi^2S^3, 2BiSX, ou X représente Cl, Br ou I.

— Sur les cobaltioxalates alcalins. Note de M. Copaux.

Des trois cobaltioxalates décrits et analysés jusqu'à ce jour, le premier seul a été formulé exactement. Les sels d'ammonium, de potassium et de rubidium isomorphes sont isomorphes entre eux dans la série; ceux de fer, d'aluminium et chrome, diffèrent ici de forme et de composition, le fait singulier en lui même constitue pour le cobalt une propriété spécifique. Si l'on examine plus spécialement les sels doubles de sesquioxydes, on s'aperçoit, contre toute attente, qu'à ce point de vue particulier, le cobalt s'éloigne du fer pour se ranger auprès du chrome et de l'aluminium.

— Sur la constitution des sels cuivriques ammoniacaux. Action de l'ammoniaque. Note de M. Bouzat.

Indépendamment de toute hypothèse, l'expérience démontre que : la quantité de chaleur dégagée dans la combinaison de l'ammoniaque avec un sel cuivrique, dérivé d'un acide fort, est la même, quel que soit le sel cuivrique. Il résulte de cette loi, que les composés ammoniacaux du cuivre doivent être considérés comme les sels de bases complexes.

— Sur le p-p-dinitrohydrazobenzène. Note de MM. Freundler et Béranger.

Le produit jaune qui provient de la réduction du dinitrohydrazobenzène, par Am^2S, n'est pas du dinitrohydrazobenzène, ou du moins il constitue une modification tautomérique de ce dernier. Il pourrait être représenté par la formule :

$$HO.\ OAz = C^6H^4 = Az - Az = C^6H^4 = AzOOH.$$

Cette formule renferme le groupement $= Az\begin{smallmatrix}\nearrow O \\ \searrow OH\end{smallmatrix}$ que M. Hantzsch considère comme appartenant aux isonitrés.

— Sur les éthers thiosulfocarboniques dérivés d'amines primaires. Note de M Marcel Delépine.

Ces éthers sont des dithiouréthanes, que l'on peut obtenir en faisant réagir une seule molécule d'éther halogéné sur les combinaisons sulfocarboniques des amines primaires.

$$AzHR.\ CS.\ SAzH^3R + XR' = RAzH.\ CS.\ SR' + XAzH^3R.$$

Ces composés se dédoublent en sulfocarbimide et mercaptan. Une nouvelle molécule d'éther halogéné se combine assez rapidement à froid avec les éthers thiosulfocarboniques dérivés d'amines primaires fortement basiques, en donnant les éthers imidodithiocarboniques. L'ammoniaque, la mono et la diméthylamine en solution alcoolique à chaud, ont donné naissance aux mono-di et trimethylsulfourées avec expulsion de méthylmercaptan, quand on opère avec le méthylthiosulfocarbonate de méthyle. L'oxydation brutale, par l'acide azotique tiède, donne des résultats semblables à ceux que l'on observe avec les dithiouréthanes bisubstituées.

— Résistivité des sulfures métalliques. Note de M. Guinchant.

Il résulte de cette note que le signe du coefficient de température semble dépendre de la grandeur de la résistivité, ou des causes qui la déterminent, non pas des phénomènes accessoires, tel que l'électrolyse, qui peuvent accompagner le passage du courant.

— Synthèse d'aldéhydes de la série grasse, à l'aide du nitrométhane. Note de MM. Bouveault et Wahl.

On réduit des hydrates au moyen du chlorure de zinc anhydre, par les alcools secondaires nitrés en solution acétiques obtenus par condensation du nitrométhane avec les aldéhydes, par le procédé Henry ou autre. Les hydrocarbures nitrés qui résultent de cette déshydratation sont réduits par l'amalgame d'aluminium ou par le zinc et l'acide acétique. On obtient ainsi une oxime qui, bouillie avec un acide étendu (SO^4H^2 par exemple), donne l'aldéhyde correspondante. On a aussi préparé l'aldéhyde isobutylacétique (P. d. éb. 120-125° $H = 760$ millimètres) et l'aldéhyde caprylique déjà connue.

— Mécanisme des variations chimiques chez la plante soumise à l'influence du nitrate de sodium. Note de MM. E. Charabot et A. Hébert.

Comme le chlorure de sodium, le nitrate de sodium a pour effet de favoriser l'éthérification et d'accentuer la diminution de la proportion centésimale d'eau.

— Composition et dosage volumétrique du méthylarsinate de sodium Note de MM. Adrian et Trillat.

Le méthylarsinate de sodium a pour formule :

$$CH^3AsO(NaO)^2 + 6\,(H^2O).$$

Le dosage du méthylarsinate se fait en précipitant le méthylarsinate par un excès de nitrate d'argent titré et dosant ensuite l'excès d'argent par le sulfocyanate.

— Croissance et autointoxication. Note de M. Frédéric Houssay.

— Sur la formation de l'œuf, la maturation et la fécondation de coocyte chez le Distomum hepaticum. Note de M. Henneguy.

— Sur un nouveau Pyrosome gigantesque. Note de MM. Jules Bonnier et Charles Perez.

— Variétés d'action et de nature des sécrétions d'un microbe pathogène (produits volatils, hémolysines, mucine, principes antagonistes pyocyaniques). Note de MM. Charrin et Guillemonat.

— Contribution à l'étude de la vie ralentie chez les graines. Note de M. Maquenne.

Les roches volcaniques de la Martinique. Note de M. A. Lacroix.

— Action biochimique de l'extrait de rein lavé sur certain, composés organiques. Note de M. E. Gérard.

L'extrait aqueux de rein de cheval privé de tout élément cellulaire peut hydrater le glycogène, le gaïacol, l'acide oxalurique.

— Sur le mécanisme comparé de l'action du froid et des anesthésiques sur la nutrition et la reproduction. Note de M. Raphaël Dubois.

— Maladie des jeunes chiens, statistique des vaccinations pratiquées du 15 mai 1901 au 15 mai 1902. Note de M. Phisalix.

— La lipase existe-t-elle dans le sang normal. Note de MM. Maurice Doyon et Albert Morel.

D'après cette note, pas plus que le sérum, le sang ne contient de lypase. Recherches expérimentales sur l'action de la décompression sur les échanges respiratoires de l'homme.

— M. Pozzi-Escot adresse une note sur les *Diastases oxydantes et réductrices de la pomme de terre.*

— M. Stéphanidès adresse une note relative aux idées d'Aristote, et à celles de Gallilée sur le mouvement.

— M. F. Laur adresse une note concernant la coincidence des phénomènes volcaniques des Antilles avec les coups de grisou.

— MM. Janssen, Bassot, Hatt, Michel, Levy, de Lapparent, Alfred Picard, et les membres composant le Bureau sont chargés de désigner une mission qui devra aller étudier les phénomènes volcaniques aux Antilles.

Séance du 2 juin. — Sur les fonctions abéliennes, à multiplication complexe. Note de M. G. Humbert.

— Etude expérimentale sur la dissociation des éléments constitutifs de la dépense énergitique des moteurs employés à une production de travail positif. Note de M. A. Chauveau.

Il résulte des expériences décrites dans cette note que, dans les moteurs inanimés, comme dans les moteurs animés, l'énergie dépensée pendant la période d'activité se répartit entre plusieurs fonctions toutes également nécessaire à la production du travail positif résultant du soulèvement des masses. Chaque part de dépense appartenant respectivement à chacune de ces fonctions peut être aisément isolée, ce qui permet de se rendre compte des lois qui règlent le rendement vrai de la dépense énergitique totale en travail mécanique.

— Distribution moyenne des images stellaires dans les clichés de la Carte du Ciel, obtenus à l'observation de Toulouse. Note de M. Baillaud.

— La viscosité au voisinage de l'état critique. Note de M. P. Duhem.

— Travaux magnétiques autour du massif central à Madagascar, par le P. Colin.

— Sur les caractères crâniens et les affinités des *Lophiodons*. Note de M. Depéret.

Le genre *Lophiodon* est le Pachyderme le plus remarquable du milieu des temps éocènes. Il a vécu fort longtemps à travers la durée des étages *Sparnacien*, *Ypresien*, *Lutétien* et *Bartonien*, sans subir d'autres modifications importantes que des variations de grandeur allant de celle d'un fort Rhinocéros à celle d'un tapir. La dentition des *Lophiodons* est bien connue et présente avec celle des Tapirs des analogies de structure qui les ont toujours fait rapprocher de cette famille. Cependant l'examen d'un crâne trouvé au lieu dit Gaerg d'Alaric, près du village de la Livinière, permet de dire que le *crâne* du *Lophiodon* est beaucoup plus éloigné de celui du Tapir qu'on n'aurait pu le soupçonner d'après les ressemblances de la dentition et qu'il montre plus de tendance à se rapprocher du crâne des Rhinocéros dont les molaires ne manquent pas non plus d'affinités de structure avec celle des *Lophiodons*. Mais il importe de constater que le *Lophiodon* leptorynchus qui est celui examiné, bien qu'il soit vraisemblablement le dernier des *Lophiodons* ne nous montre nullement un passage gradial soit vers les Rhinocéros, soit moins encore vers les Tapirs : Les *Lophiodons* ne sont donc les ancêtres directs d'aucune de ces deux familles ; ils représentent un rameau spécial éteint sans lame de descendants. Les trois familles des *Lophiodons*, des Rhinocéros et des Tapirs sont trois rameaux parallèles, assez étroitement apparentés, qui se rattachent sans doute à quelque ancêtre commun, inconnu de l'éocène inférieur ou peut-être des temps secondaires.

MM. Berthelot, Darboux, Loewy, de Lapparent, Mascart, Troost sont nommés membres de la Commission chargée de présenter une liste de candidats pour la place d'associé étranger, laissée vacante par le décès de M. Nordenskiöld.

— M. Laurent est nommé membre correspondant pour la section d'Economie rurale, en remplacement de M. Marès décédé, par 43 suffrages contre trois accordés à M. Salmon et 1 à M. Godlenski.

— M. Bouquet de la Grye présente à l'Académie, au nom de M. José Nunez Belfort Mattaz, chef du service météorologique de la mission géologique et géographique de S. Paolo (Brésil), une Carte-index de cette province.

— Sur la constitution des nébuleuses. Note de M. Nordmann.

— Rapprochement entre les épreuves de la couronne solaire de l'éclipse totale du 18 mai 1901 et les photographies de la chromosphère entière du soleil, obtenues le même jour à Meudon. Note de M. H. Deslandes.

— Sur les équations différentielles du second ordre qui admettent un groupe fini, continu, de transformations algébriques. Note de M. Obriot.

— Sur deux problèmes de géométrie. Note de M. Servant.

— Sur une méthode de comparaison des moteurs de différentes puissances, par M. Ringelmann.

— Sur le pouvoir inducteur spécifique des diélectriques aux basses températures. Note de MM. Jacques Curie et P. Campan.

Les expériences ont été faites avec du verre ; voici les conclusions auxquelles on est arrivé : 1° Le froid a pour action principale de supprimer toute la courbe de charge lente ; 2° Pour des temps de charges faibles 1/20 de seconde) le pouvoir inducteur du verre varie peu avec la température. Il a varié de 7,59 à 6,49 entre 713° et — 185° ; 3° Le pouvoir inducteur du verre augmente avec la température suivant une loi linéaire ; la variation du pouvoir inducteur est proportionnelle à la variation de température : Ces conclusions s'appliquent à l'ébonite, au mica et au quartz.

— Influence du voltage sur la formation de l'ozone. Note de M. A. Chassy.

La puissance de production de l'ozone est proportionnelle au carré de la différence de potentiel efficace qui existe entre les armatures.

— Contribution à l'étude de l'éclair magnésique. Mesure de la vitesse de combustion. Chronophotographie de l'éclair magnétique. Note de M. Albert Londe.

Les vitesses de combustion des *photo poudres* les plus employées varient entre 1/8 et 1/15 de seconde, quelques-unes ont atteint 1/25 et 1/30 mais elles sont rares.

— De l'examen stéréoscopique en radiologie et des illusions dans l'appréciation du relief. Note de M. Th. Guilloz.

— Sur les propriétés électrocapillaires des bases organiques et de leurs sels. Note de M. Gouy.

Pour les sels à bases organiques, les résultats sont l'inverse de ceux donnés par les sels minéraux

— Préparation des chlorures anhydres de samarium, d'ythium et d'ytterbium. Note de M. Matignon.

Le chlorure anhydre de samarium a été obtenu en chauffant graduellement à 180°C le chlorure hydraté dans un courant de gaz chlorhydrique. On prépare de même celui d'yttrium et celui d'ytterbium dont le sel hydraté est isomorphe, inconnu jusqu'à présent, et a pour formule $YbCl^3,6H^2O$; il est isomorphe avec celui d'yttrium. Il existe en outre pour chacun de ces métaux un chlorure monohydraté.

— Oxyde de cuivre ammoniacal. Note de M. Bouzat.

La base cuivrique ammoniacale est formée à partir de l'hydrate cuivrique et de l'ammoniaque avec un faible dégagement de chaleur. Cette base est une base très forte, beaucoup plus forte que l'ammoniaque.

— Action de l'acétylacétate d'éthyle monochloré sur les chlorures diazoïques. Note de M. G. Favrel.

L'acétylacétate d'éthyle monochloré réagit sur les chlorures diazoïques comme le méthylacétylacétate d'éthyle et l'éthylacétylacétate d'éthyle. Il y a élimination du groupe acétyle et formation d'hydrazones dans la composition desquelles entre le radical substitué à l'atome d'hydrogène de l'éther acétylacétique. On obtient, par suite, aussi des corps ayant la composition des hydrazones dérivés du chloroxalate d'éthyle.

— Sur quelques sels de benzylamine. Note de M. René Dhommée.

— Sur le *staurosoma parasiticum* (Will) : Copépode gallicole, parasite d'une actinie. Note de MM. Cacellery et Mesnil.

— Bactéries parasite de l'intestin des larves de chironome. Note de M. Louis Léger.

Parmi les bactéries habitant l'intestin des larves de chironome, se trouvent des spirilles. Or, ces spirilles pourraient être pris pour des cils vibratiles et pourraient aussi confirmer l'étonnante découverte de M. P. Vignon qui a fait connaître la présence de cilo-vibratiles dans l'intestin des larves de chironomes, particularité pour ainsi dire unique dans tout le groupe des Arthropodes ; découverte confirmée par MM. Yves Delage, Hérouard, Lubbé et Poirault. Toutefois, l'auteur de la présente note n'a pu la confirmer malgré de nombreuses observations faites sur des larves de tout âge.

Des variations quantitatives du plankton dans le lac Léman. Note de M. Emile Yung.

— Sur la présence du tissu osseux chez certains poissons des terrains palœozoïques de Canyon City (Colorado). Note de M. Léon Vaillant.

En 1891, M. Walcott a signalé dans des couches argileuses, aux environs de Canyon City, couches rapportées au silurien inférieur, de nombreuses écailles provenant de poissons ganoïdes, d'un type vraisemblablement Crossoptérygien. M. Otto Jœkel ayant examiné ces organes admet bien que c'étaient des écailles, mais avec réserve. Un nouvel examen, fait sur des échantillons rapportés il y a quelques années de Canyon City par MM. Gaudry et Boule, permet de conclure que ce sont bien réellement des écailles et que dès ces époques reculées il existait dans la faune du silurien inférieur des vertèbres déjà élevées en organisation puisque le tissu conjonctif avait évolué jusqu'à l'état osseux parfait.

— Sur la présence du Dévonien inférieur dans le Sahara occidental (Bas Touat et Tidilket, archipel touatien) Note de M. J.-B. Flamand.

— L'ensemble de la faunule de cette région du Sahara caractérise nettement le Dévonien inférieur ; de plus, la présence et l'association de : *Chonetes sarcinulata, spirifer aff. Rousseaui, Pleurodictyum* du groupe *Constantinopolitanum* permettent de considérer les assises gréseuses d'HaciCheikh comme appartenant vraisemblablement à l'étage *coblencien.*

Sur les mouvements sismiques et les perturbations magnétiques du commencement de mai, à la station d'Uccle (Belgique). Note de M. Eug. Lagrange.

— Sur les cendres des éruptions de la montagne Pelée de 1851 et 1902. Note de M. A. Lacroix.

La comparaison entre ces deux cendres montre que les produits rejetés par l'éruption actuelle diffèrent bien peu de ceux de l'éruption de 1851. Les produits rejetés par la montagne Pelée sont à rapporter à des andésites à hypersthène, elles sont notamment moins acides que celles de Santorin, 1866, et du Krakatoa qui atteignent 68 % de silice et sont en moyenne plus riches en alcalis, plus pauvres en alumine, en magnésie est en chaux.

— De la vaccination active contre la peste, le choléra et l'infection typhique. Note de M. Besredka,

— MM. Toulouse et Vaschide adressent une note relative à une nouvelle méthode pour la mesure de la sensibilité musculaire.

— MM. Mathieu et Billon adressent une note relative à une méthode de dosage de l'acide sulfureux libre dans les boissons fermentées.

— MM. Alliot et Emm. Pozzi Escot adressent une note « sur le dosage des diastases et, en particulier, sur le dosage colorimétrique des oxydases ».

— M. Pozzi Escot adresse une note sur un élément diastasique nouveau de l'urine.

— M. Henri Oudet adresse des recherches sur l'ariation.

— MM. A. Lacroix, professeur de Minéralogie au Muséum ; Rollet, de L'Isle ingénieur hydrographe de première classe ; Giraud, agrégé docteur ès-sciences naturelles, sont désignés comme membres de la mission chargée d'aller étudier l'éruption volcanique des Antilles.

— Liste des candidats à la place laissée vacante après le décès de M. A. Cornu.

En première ligne, M. Pierre Curie :

En deuxième ligne, par lettre alphabétique, MM. Amagat, Bouty, Gernez, Pellat. M. Amagat, dont les travaux rappelaient ceux de Regnault et qui aurait dû être présenté en première ligne, a été nommé malgré la majorité de la section.

LE MONITEUR SCIENTIFIQUE-QUESNEVILLE

JOURNAL DES SCIENCES PURES ET APPLIQUÉES

TRAVAUX PUBLIÉS A L'ÉTRANGER

COMPTES RENDUS DES ACADÉMIES ET SOCIÉTÉS SAVANTES

QUARANTE-SIXIÈME ANNÉE

QUATRIÈME SÉRIE. — TOME XVIe — IIe PARTIE

Livraison 728 AOUT Année 1902

LES ANALYSES CHIMIQUES DU LAIT ET SES CONSTANTES PHYSIQUES

Par **M. G. Quesneville.**

I

En 1884, dans une thèse qui parut en même temps dans le *Moniteur scientifique* (1) et qui était intitulée « Nouvelles méthodes pour la détermination des éléments du lait et de ses falsifications » nous écrivions ceci.

« Les méthodes que nous présentons ont eu pour double but d'apporter les modifications suivantes aux analyses des laits.

« Apprécier la valeur d'un lait en consacrant le moins de temps possible à son analyse, et réduire dans ce cas les opérations à des procédés purement physiques, à la portée de tout le monde.

« Montrer, en second lieu, que le lait, à l'état normal, et ses dérivés crème, lactosérum, petit-lait, sont caractérisés par des constantes, qui permettent d'en reconnaître la pureté, et faire ainsi disparaître l'indétermination qui résulte actuellement des analyses chimiques.

« Celles-ci, en donnant les éléments bruts d'un lait, ne décèlent pas avec certitude les falsifications quand elles se réduisent au mouillage, à l'écrémage, à l'addition du petit-lait, à la substitution au beurre d'une matière grasse émulsionnée dans un lait complètement écrémé. »

Le travail que nous avions publié fut immédiatement traduit en allemand par M. Griees-mayer et mis en vente (2).

Tous ceux qui voulurent conclure avec certitude, d'après une analyse chimique, à la pureté d'un lait; employèrent concurremment les deux méthodes. Nous recevions le 12 mars 1902 la lettre suivante :

« J'ai habité pendant 17 ans Pontarlier, pays de montagnes, de neige et de laits fraudés. A ces derniers j'ai appliqué, depuis quelle est parue, votre méthode d'analyse : Employée concurremment avec les méthodes pondérales, elle donnait à mon esprit la certitude et la tranquillité nécessaire en ce pays plus qu'ailleurs. Là, en effet, la fraude du lait apportée à la fromagerie est punie de trente à quarante jours de prison et d'indemnités relativement considérables allant jusqu'à 2 000 fr. On se souvient pendant plusieurs générations qu'un individu a falsifié, et ce que l'on peut dire de plus mauvais d'un sociétaire de fromagerie c'est que « son grand-père ou sa grand-mère, a été pris pour fraude de lait ». Je vous ai même plagié involontairement, j'avais fait faire 12 crémomètres conformes à vos indications, par un constructeur allemand — qui dans son prix courant postérieur a fait figurer cet instrument avec la mention — cremometer nach Delacroix. »

Il résulte de la lettre de notre correspondant que comme expert dans les analyses de lait il n'eût « la certitude et la tranquillité nécessaire » que lorsqu'il eut employé les deux méthodes.

Le but de cette note est de montrer qu'il était dans le vrai et que les *analyses chimiques actuelles de lait* sont *sans valeur aucune*, lorsque l'on n'a pas toujours comme guide la méthode que nous avons introduite en 1884.

(1) *Moniteur Scientifique*, livr. 510, juin 1884, p. 531.
(2) Librairie Grieesmayer, Trieste.

Voici plusieurs analyses de lait avec appréciation faites et données par le Laboratoire municipal de Paris.

Lait de la ferme de Vaucluse du 4 avril 1902, prélevé dans toute la traite du matin, n° d'entrée 9173.

Densité à + 15°	1034,7
Crémomètre	»
Eau	89,56
Extrait à 95° (matières fixes)	13,89
Cendres	0,73
Beurre	4,31
Lactine	4,12
Caséine	4,13
Formol et acide borique	néant

Lait de bonne qualité.

Lait du 6 février 1902, envoyé au Laboratoire municipal.

Densité à + 15°	1030,6
Crémomètre	10,0
Eau par centimètre cube	90,9
Extrait à 95° (matières fixes)	12,15
Cendres	0,68
Beurre	3,64
Lactine	3,78
Caséine	4,05
Formol et acide borique	néant

(Pas d'appréciation).

Lait déposé le 18 avril 1902 au Laboratoire municipal.

Densité à + 15°	1035,5
Crémomètre	»
Eau par centimètre cube	90,45
Extrait à 95° (matières fixes)	13,10
Cendres	0,73
Beurre	3,77
Lactine	4,07
Caséine	4,53
Acide borique et formol	néant

Conclusion. — Ce lait est de qualité marchande.

Lait déposé le 10 mai 1902, au Laboratoire municipal, n° 12715.

Densité à + 15°	1029,6
Crémomètre	»
Eau par centimètre cube	91,43
Extrait à 95° (matières fixes)	11,53
Cendres	0,67
Beurre	3,29
Lactine	3,83
Caséine	3,74
Acide borique et formol	néant

Réaction fortement alcaline.
Ce lait avait un aspect et une odeur anormale.
Conclusion. — Ce lait est de mauvaise qualité.

Lait déposé le 7 juin 1902, au Laboratoire municipal.

Densité	1032,8
Crémomètre	»
Eau par centimètre cube	91,11
Extrait à 95° (matières fixes)	12,17
Cendres	0,69
Beurre	3,66
Lactine	4,54
Caséine	3,28
Formol et acide borique	néant

(Pas d'appréciation).

Nous avons souligné dans ces analyses du Laboratoire municipal les éléments qui avaient été inexactement dénommés.

Ainsi dans l'analyse du 18 avril, on avait :

Beurre.	32,375 gr.		
Axonge	5,000 »		
Total	37,375 gr.	et non Beurre. . . .	37,7 gr.

Dans l'analyse du 10 mai, on avait :

Lactine environ	20 grammes		
Glucose	20 »		
Total	40 grammes	et non Lactine . .	38,3 gr.

Dans l'analyse du 7 juin, on avait :

Beurre 3/4 de 37 grammes . .	27,75 gr.	correspondant à 750 centimètres cubes de lait pur	
Sucre de lait 3/4 de 40 grammes	30 »		
Caséine 3/4 de 42 grammes . .	31,5 »		
Sels 3/4 de 7 grammes. . . .	5,2 »		
Axonge (non fondu).	10 grammes	et non	
Glucose pur	10 »	Beurre.	36,6
Plasmon.	10 »	Lactine	45,4
Albumine d'œuf environ . . .	2 »		
Bicarbonate de soude	1 »		

Ce dernier lait avait été préparé de la manière suivante : On avait gardé 750 centimètres cubes d'un lait moyen renfermant par litre 37 grammes de beurre, 40 grammes de sucre de lait, 42 grammes de caséine et 7 grammes de sels.

D'un autre côté on prit un blanc d'œuf en laissant ce qui n'était pas bien filant, puis 10 grammes d'axonge que l'on fit fondre et que l'on incorporait au blanc d'œuf, avec addition de 1 centimètre cube de liqueur ammoniacosodée. On agita vigoureusement le tout dans une ampoule et au bout de 24 heures on soutira l'albumine en excès à odeur ammoniacale parfaitement claire. D'un autre côté on prit 10 grammes de plasmon, matière albuminoïde extraite du lait, à laquelle on ajouta 150 grammes d'eau chaude et que l'on porta comme on le recommande quelques minutes à l'ébullition. On avait déjà d'autre part dissout à froid 10 grammes de glucose pur dans 70 centimètres cubes d'eau et ceci avait été ajouté aux 750 centimètres cubes de lait pur.

En versant la solution de plasmon dans l'ampoule où était l'axonge émulsionnée, et agitant vigoureusement, puis recueillant le liquide, lavant l'intérieur avec un peu d'eau tiède, on ajouta le tout au lait additionné de glucose, dans une éprouvette de 1 litre puis on additionna de q. s. d'eau pour faire exactement 1 litre. On obtint ainsi 1 litre de lait parfaitement homogène auquel on ajouta encore 1 gramme de bicarbonate de soude pour que la densité ne fût pas trop faible.

On voit que le plasmon et le bicarbonate de soude échappèrent complètement à l'analyse du Laboratoire. L'axonge bien entendu fut évaluée en beurre et la glucose en sucre de lait.

Nous n'avons pas voulu abuser davantage de la bonne volonté du Laboratoire municipal d'analyser les laits que nous lui adressions, et nous devons conclure : Les analyses de lait auxquelles on procède actuellement tant au Laboratoire municipal que dans les hôpitaux de l'Assistance publique, où l'on ne dose que le beurre, sont faites comme *si le lait était pur*, n'ayant subi d'autre adultération que le mouillage et l'écrémage, avec addition des antiseptiques provisoirement en usage.

Donc, puisque c'est ainsi que l'on procède, il était indispensable *de ne se prononcer* qu'autant que l'on aurait vérifié que les laits soumis à cette analyse chimique présentaient d'un autre côté tous les caractères d'un lait normal, et qu'on retrouvait les constantes qui caractérisent les laits purs.

Prenons l'analyse du lait du 18 avril.

Si celui qui a réuni les dosages des différents chimistes avant de conclure « lait marchand » s'était reporté à notre tableau IV (p. 577) intitulé « Poids du beurre et de l'extrait contenus dans 1 litre de lait pur ou mouillé » il aurait lu ce qui suit :

Densité du lait à + 15°	Beurre	28 gr.	30 gr.	32 gr.	34 gr.	36 gr.	38 gr.	40 gr.
1 032	Poids de l'extrait à 100° de 1 litre de lait pur ou mouillé	117,7	119,8	121,9	124,0	126,2	128,3	130.4
1 033		120,4	122,6	124,7	126,8	128,9	131,0	133,2
1 034		123,2	125,3	127,4	129,5	131,7	133,8	135.9
1 035		125,9	128,1	130,2	132,3	134,4	136,5	138,7
1 036		128,7	130,8	132,9	135,0	137,2	139,3	141,4

Ayant déterminé par analyse 131 grammes d'extrait et 1035.5 de densité, il devait conclure à 32 grammes seulement de beurre. Trouvant 37,7 gr de matière grasse, il se serait demandé ce que cela signifiait.

En préparant d'un autre côté le lactosérum c'est-à-dire le lait complètement écrémé, ce qu'on n'a jamais fait au Laboratoire municipal bien que c'était le seul procédé permettant de déterminer le mouillage, et en prenant la densité, il aurait obtenu :

Densité du lactosérum à + 15°	Densité du lait
1 036	1 035,5

et ici nouveau sujet d'étonnement, car dans les laits purs ou mouillés la différence entre la densité du lait et celle de son lactosérum est toujours de 3 à 2 unités comme on le vérifie par les tableaux. Puis en se reportant à notre tableau (V) (p. 578) donnant le poids du lait et du beurre contenus dans 1 litre de lait en fonction de la densité du lactosérum, il aurait lu ce qui suit :

Densité du lactosérum à + 15°	Beurre	34 gr.	36 gr.	38 gr.
1 035	Poids de l'extrait à 100° de 1 litre de lait	124,9	126,8	128,7
1 036		127,2	129,1	131,1
1 037		129,6	131,5	133,4

Ainsi pour une densité de lactosérum de 1036 et un poids d'extrait de 131 grammes on devait avoir 38 grammes de beurre. Alors que les éléments du lait, densité et extrait conduisaient à 32 grammes et *qu'il y a toujours concordance entre les tableaux (IV) et (V) pour les laits purs.* Enfin en se reportant au chapitre III de notre travail de 1884, intitulé « *Des laits et de leurs caractéristiques* » il aurait vu que pour des variations de poids de beurre de 36 grammes à 45 grammes, la caractéristique varie de 3,90 à 4,15. Nous avons nommé caractéristique le chiffre par lequel il suffit de multiplier les chiffres caractéristiques du lait : 35,5 dans le lait à 1035,5 pour obtenir de suite très sensiblement le poids de son extrait.

Ainsi pour le lait de densité 1035,5 et 37,7 gr. de beurre la caractéristique est voisine de 3,90.

Or

$$3{,}90 \times 35{,}5 = 138{,}5 \text{ gr.}$$

au lieu de 131 grammes que donne l'extrait. Différence importante. Alors que dans le lait pur de la ferme de Vaucluse du 4 avril, densité 1034,7, beurre 43,1 gr. caractéristique $C = 4{,}05$ (d'après la formule des caractéristiques que nous avons établie $C = 2{,}75 + 1{,}06 \dfrac{43{,}1}{34{,}7}$) on calcule

$$34{,}7 \times 4{,}05 = 140{,}5 \qquad \text{Trouvé } 138{,}9$$

c'est-à-dire deux nombres très rapprochés, ils étaient totalement différents dans le lait dont nous cherchons l'appréciation.

Par conséquent au lieu de conclure comme le Laboratoire municipal « lait marchand » nous déclarons *lait fraudé* parce que tous les chiffres donnés par l'analyse sont en désaccord avec ceux que fournit un lait normal.

Et alors ayant vu en se rapportant à nos tableaux, qu'il était en présence d'un lait fraudé, le Laboratoire municipal aurait dû procéder à son analyse non pas par la méthode courante mais en vérifiant si la matière grasse était bien du beurre.

Prenons encore le lait du 7 juin 1902.

Le Laboratoire municipal obtenait :

Densité	Extrait	Beurre
1 032,8	121,7	36,6

Or, le tableau précédent nous montre qu'un lait pur ou mouillé d'une densité de 1033 et d'un extrait de 121,7 gr. ne pouvait renfermer plus de 29 grammes de beurre. Donc les *trois éléments ci-dessus étaient incompatibles dans un lait pur ou simplement mouillé.* Le lait était donc suspect. On vérifiait encore cette opinion par la caractéristique correspondant à 36,6 gr. de beurre et qui est voisine de 3,90 puisque

$$32{,}8 \times 3{,}90 = 127{,}9 \text{ gr.}$$

au lieu de 121,7 gr. d'extrait que donne l'expérience. Donc le lait était fraudé. En préparant encore le petit-lait, on aurait vu que la fraude portait certainement aussi sur le sucre de lait ; car

nous avons montré qu'avec un petit-lait pur on avait toujours entre la densité et la déviation saccharimétrique les relations suivantes (Des petits-laits et de leur caractéristique).

	Densité à + 15° 1 000 +	Déviation saccharimétrique	Caractéristiques
	29,1	28°,2	2,31
	29,3	27°,2	2,33
	29,2	27°,0	2,29
	30,5	29°,5	2,30
	29,1	28°,2	2,31
Etendu	21,0	17°,0	2,22
1/3 d'eau	21,7	18°,8	2,30

C'est-à-dire que la déviation saccharimétrique est toujours inférieure de 1 à 2 unités pour les petit-laits non étendus d'eau et de 2 à 3 unités lorsqu'ils sont mouillés, aux chiffres caractéristiques de la densité. La préparation du lactosérum indiquait s'il y avait ou non mouillage. La substitution des 10 grammes de glucose à 10 grammes de saccharose ne modifiant pas la densité, mais la déviation saccharimétrique, l'écart était donc plus grand que l'indique le tableau précédent et par suite on était averti d'une fraude sur le sucre de lait.

Qu'elle n'existe pas actuellement puisque le lait écrémé résultat de la préparation du beurre est envoyé aux porcheries, mais cette fraude serait courante si le sucre de lait trouvait un débouché dans l'industrie.

En tous les cas la substitution de la graisse au beurre est une fraude sur laquelle l'attention doit être appelée d'après tout ce qui se dit sur ce qui se passe dans les laiteries, où depuis que la pasteurisation s'est introduite, les laits sont soumis à des manipulations suspectes. Il est donc indispensable pour juger un lait non seulement de faire une première analyse chimique comme s'il était pur, ce qui pratiquement est la seule chose possible, mais ensuite de discuter les résultats obtenus en se reportant à la manière invariable dont les éléments sont en rapport dans les laits normaux.

Ainsi prenons le lait pur du 4 avril de la ferme de Vaucluse. En préparant son lactosérum nous avions

Densité lactosérum à + 15°	1 037
Extrait	100 gr.
Densité lait à + 15°	1 034,7
Extrait	138,9
Beurre	43,1

En nous reportant à nos tableaux (IV et V) nous trouvions :

Densité lactosérum à + 15°	Beurre	40 grammes	42 grammes	44 grammes
1 036		133,0	134,9	136,8
1 037		135,3	137,2	139,1
Densité du lait à + 15°	Extrait			
1 034		135,9	138,0	140,1
1 035		138,7	140,8	141,9

Les résultats sont donc bien concordants, puisque d'après la densité du lactosérum, le poids de l'extrait du lait trouvé correspond à 43 grammes de beurre et d'après la densité du lait à 42 grammes (analyse 43,1 gr.).

Si de plus nous remarquons que la caractéristique du lactosérum est $\frac{100}{37} = 2{,}7$ chiffre que nous avions déjà obtenu en 1884 pour les lactosérums de vaches normandes, que la caractéristique du lait est $\frac{138{,}9}{34{,}7} = 4{,}00$, chiffre voisin de 4,05 qui convient à un lait à 43 grammes de beurre, qu'il y a concordance entre les tableaux ci-dessus, nous avons la certitude sans en faire l'analyse que la *matière grasse* était du *beurre* ; par la caractéristique du lactosérum qu'il n'y avait addition d'aucun sel ayant pour but de masquer le mouillage, par suite qu'il n'y avait ni *mouillage*, le poids de l'extrait du lactosérum d'un lait moyen étant de 96,4 gr., *ni substitution d'une matière grasse à du beurre.*

L'appréciation du Laboratoire municipal que ce lait était de bonne qualité, n'avait aucune valeur, puisqu'il n'avait pas fait la preuve que la matière grasse était du beurre, et que nous avons pu substituer de l'axonge à du beurre dans du lait sans qu'il s'en aperçût. Ce n'est pas à vue de

nez qu'on apprécie un dosage d'éléments séparément déterminés, mais en faisant la preuve par la comparaison avec la manière dont les mêmes éléments sont combinés dans la nature, ceux-ci obéissant à des lois invariables.

Tout chimiste peut arriver à émulsionner une matière grasse. Il n'arrivera jamais à préparer une crème ayant les propriétés physiques et les caractères de la crème qui se sépare naturellement d'un lait pur et dont la caractéristique est 7,5.

Or, pour le Laboratoire municipal la crème a si peu d'importance qu'il ne la détermine que rarement. Et quand par hasard il la mesure c'est encore par la vieille méthode de Quevenne qui était un premier essai reconnu par lui-même très insuffisant.

En effet, dans ce procédé on recommandait de mettre le lait dans *un endroit frais.* La fraîcheur avait pour but d'éviter la coagulation du lait. Or la crème se sépare d'autant plus lentement, d'autant plus incomplètement que le lait est porté à une température plus basse. De sorte que si l'on évitait la coagulation en portant le lait à la cave, on se plaçait en même temps dans les plus mauvaises conditions possibles pour arriver à la séparation de la crème du lactosérum. Enfin pour les laits ayant subi l'ébullition plus d'indication au crémomètre Quevenne.

La méthode que nous avons introduite nous a au contraire donné toute la crème. Elle consistait à ajouter 4 centimètres cubes de liqueur ammoniacosodée de densité égale à 1 000 à + 15° à 250 centimètres cubes de lait, puis à chauffer au bain-marie jusqu'à ce que le liquide fût porté à la température de 40°. En versant alors le tout dans un crémomètre à déplacement, au bout de 24 heures *toute la crème s'était séparée.* Il ne restait dans le liquide inférieur, le lactosérum, que 0,50 gr. en moyenne de matière grasse par litre de lait, due à la saponification. Jamais nous n'avons eu d'insuccès par cette méthode, et nous avons pu établir une relation constante entre le volume de la crème séparée après 24 heures et le poids du beurre. Que la crème séparée ne soit pas conforme aux tables dressées pour un lait pur et nous serons averti d'une fraude. Et inversement si nous obtenons le volume correspondant au beurre nous aurons une certitude de plus de la pureté du lait.

Ainsi prenons le lait du 6 février.

Densité	Extrait	Beurre
1 030,6	121,5	36,4

chiffres du Laboratoire municipal et *qui n'a donné aucune appréciation de ce lait.*

En nous reportant à notre tableau (IV) nous avons :

Densité du lait à + 15°	Beurre	34 grammes	36 grammes	38 grammes
1 030 1 031	Poids de l'extrait à 100° du lait pur ou mouillé	118,5 121,3	120,7 123,4	122,8 125,5

En prenant la densité du lactosérum de ce lait on obtient 1032,5 à + 15° et le tableau (V) donne

Densité du lactosérum à + 15°	Beurre	34 grammes	36 grammes	38 grammes
1 032 1 033	Poids de l'extrait de 1 litre de lait à 100°	117,7 120.1	119,7 122,0	121,6 124,0

D'un autre côté 3,90 étant la caractéristique d'un lait à 37 grammes de beurre on a

	Trouvé
30,6 × 3,90 = 119,3	121,5

Ainsi les densités du lait et du lactosérum, montrent que le poids de l'extrait correspond exactement au poids du beurre 36,4 grammes dans les deux tableaux. De plus les chiffres caractéristiques 30,6 de la densité multipliés par la caractéristique 3,90 d'un lait à 37 grammes de beurre nous permettaient de retrouver sensiblement le poids de l'extrait.

Enfin ayant déterminé le volume de la crème qui s'est séparée après 24 heures de 250 centimètres cubes de lait additionnés de 4 centimètres cubes de liqueur ammoniacosodée et portés quelques minutes à 40° et versés dans une crémomètre de 53 millimètres de diamètre nous avions d'après nos tables :

Beurre par litre Grammes	Volume de la crème en centimètres cubes séparée de 250 cc. de lait + 4 cc. liqueur amm. sod.
30	22,0
32	23,5
34	25,0
36	26,5
38	28,0
40	29,5

Or en recueillant dans notre crémomètre le volume de la crème séparée de 250 centimètres cubes de ce lait nous avions obtenu après 24 heures un nombre de centimètres cubes égal à 25, chiffre voisin mais un peu inférieur (nous allons voir pourquoi) à ce que l'on doit obtenir avec un lait normal renfermant 36 grammes de beurre.

Il en résulte que sans vérifier la nature de la matière grasse, nous pouvions conclure avec certitude « lait pur, » alors que le Laboratoire municipal ne donnait aucune appréciation et qu'il publiait purement et simplement les chiffres de son analyse comme il l'avait fait pour des laits sophistiqués, sans s'être aperçu de la fraude parce qu'il ne tenait pas compte des lois auxquelles obéissent des laits purs.

Le lait était reconnu normal, le poids du beurre étant conforme à celui du cahier des charges (36 gr.), nous n'avions donc pas à nous occuper de l'écrémage que le fournisseur avait pu faire subir à son lait. Mais il restait le mouillage sur lequel le Laboratoire municipal restait muet. Et cependant il était en présence d'un lait moyen d'un établissement hospitalier et non d'un lait de vache hollandaise.

Le volume de la crème correspondant à 34 grammes de beurre au lieu de 36 c'était déjà pour nous un indice que le lait était mouillé.

La densité du lactosérum nous l'indiquait immédiatement. Voici pour un lait moyen (Bouchardat) la composition du lactosérum moyen comme nous l'avons établie dans notre mémoire de 1884 :

(1 litre) Lait moyen (Bouchardat)		Lactosérum moyen	
Densité à + 15°	1 033,6	Densité à + 15°	1 036,4
Extrait à + 100°	133,31	Extrait à + 100°	96,50
Beurre	36,59	Beurre	0,50
Lactose	50,0	Lactose	54,0
Sels	7,0	Sels	7,0
Caséine et albumine	37,72	Caséine salbumine	35,0
Caractéristique	4,04	Caractéristique	2,65

Donc par rapport à ce lait moyen, le lactosérum de notre lait nous ayant donné pour densité 1032,5 et le poids de son extrait directement déterminé 86,0 gr., le mouillage était de 10,8 °/₀ (voir tableau I, p. 573). C'est ce chiffre ou un chiffre voisin que le Laboratoire municipal aurait dû déterminer pour le mouillage au lieu de faire le silence. Seulement le cahier des charges des Asiles de la Seine dans le but de ne pas éliminer le lait des vaches hollandaises ajouté en proportion convenable aux autres laits avait spécifié ceci :

« Le mouillage sera calculé d'après le poids de l'extrait du lait complètement écrémé, évalué à 93 grammes par litre de lactosérum, le poids des cendres ne pouvant dépasser 7 grammes ; » il en résulte que nous n'avions évalué qu'à 7 °/₀ le mouillage de ce lait et que la retenue fut faite sur cette proportion d'eau ajoutée. Le résultat de cette retenue fut le suivant. Alors que la densité du lactosérum était régulièrement depuis un mois de 1032 à 1032,5, elle montait subitement à 1034 sans que le poids des cendres eût dépassé 7 grammes. Du reste le fournisseur avouait alors qu'il supposait certains paysans qu'il allait quitter de mouiller leur lait.

Le mouillage, en effet, vient toujours des paysans et nullement du fournisseur qui, ayant du lait écrémé à sa disposition, n'a pas besoin de mouiller son lait pour diminuer la proportion de beurre. Nous ne parlons pas des garçons livreurs qui eux, à leur tour, peuvent additionner d'eau le lait qu'ils apportent

Pour terminer ce qui est relatif à cette première partie de cet article, un dernier mot sur le lait moyen que le Laboratoire municipal a voulu substituer au lait moyen de A. Bouchardat.

Nous avons vu précédemment que le lait pris de la ferme de Vaucluse ayant comme éléments

Densité à + 15°	Extrait	Beurre
1 034,7	138,9	43,1

se trouvait exactement donné par nos tables, c'est-à-dire que pour une densité de 1034,7 et un extrait de 138,9 nous retrouvions avec nos tables le poids de beurre 43 grammes que fournit l'analyse.

Examinons de même le lait moyen de A. Bouchardat :

Densité à + 15°	Extrait	Beurre
1 033,6	133,31	38,59

Si nous nous reportons à notre table, nous voyons que l'on a les laits suivants :

Densité à + 15°	Extrait	Beurre
1 033	131,0	38
1 034	133,8	38

Par conséquent, le lait moyen fixé par Bouchardat à une époque où l'on ne connaissait pas les constantes des laits que nous avons fixées, *rentre complètement dans un lait normal naturel* et non artificiel ; il doit donc être conservé.

Au contraire, prenons le lait moyen du Laboratoire municipal (1) (p. 249).

Densité à + 15°	Extrait	Beurre
1 033	130,0	40

Or, si nous nous reportons à nos tables établies avec des laits naturels, nous avons :

Densité à + 15°	Extrait	Beurre
1 032	130,4	40
1 033	133,2	40

Ainsi le lait moyen du Laboratoire municipal est un lait *artificiel qui n'existe pas dans la nature.* Si le Laboratoire municipal avait voulu fixer comme extrait 130 grammes et comme beurre 40 grammes, il aurait dû prendre une densité égale à 1032 et non à 1033 ; s'il avait voulu adopter 1033 comme densité et 40 grammes de beurre, c'est un poids d'extrait égal à 133 grammes qu'il devait prendre et non 130 grammes.

Ainsi sont parfaitement justifiées les réclamations des laitiers qui de tout temps ont déclaré que le chiffre de 40 grammes de beurre arbitrairement fixé par le Laboratoire municipal était exagéré. Un laitier fournissant un lait naturel de

Densité à + 15°	Extrait
1 033	130,0

n'obtenait jamais que 38 grammes de beurre.

C'est ainsi qu'on amène les gens à faire malgré eux des falsifications et à introduire une matière grasse en proportion voulue pour augmenter le poids du beurre que la nature ne fournit pas dans des laits ayant cette densité et ce poids d'extrait et qui échappe à l'analyse comme nous l'avons constaté.

On voit, en outre, combien l'Assistance publique, sur l'avis de ses pharmaciens, a eu raison de ne tenir aucun compte des réclamations du Laboratoire municipal, voulant faire adopter quand même son chiffre de 40 grammes de beurre et s'en tenant pour ses laits moyens à 38 grammes. Les trois éléments

Densité à + 15°	Extrait	Beurre
1 033	131	38

sont ceux d'un lait naturel moyen tel qu'il convient aux établissements hospitaliers où la question économique entre en jeu.

En résumé, nous avons fait la preuve que les analyses chimiques même complètes comme celles du Laboratoire municipal et à plus forte raison celles qui se réduisent au dosage de la matière grasse comme dans les hôpitaux de l'Assistance publique, ne permettent pas de conclure à la pureté du lait (2). Pour avoir une certitude, il faut se reporter aux tableaux qui ont été établis pour un lait pur. Or, ces tableaux exigent la connaissance non seulement de l'extrait du lait et de la matière grasse en fonction de la densité du lait, mais encore de son lactosérum. Il est en outre indispensable de déterminer le rapport du volume de la crème au poids du beurre.

Ceci sera une première considération qui devra amener l'Assistance publique à supprimer dans ses hôpitaux la détermination journalière de l'analyse de la matière grasse (beurre ?) par

(1) Documents sur les falsifications des matières alimentaires et sur les travaux du Laboratoire municipal. Imprimerie municipale, 1882.

(2) Il y aurait à se demander si la même observation ne s'applique pas à toutes les substances alimentaires naturelles, où des constantes analogues à celles du lait doivent servir à les caractériser pures et par suite à les différencier dans leurs falsifications.

les méthodes d'Adam ou de Marchand (1), méthodes du reste trop approximatives pour les retenues à faire subir aux fournisseurs.

Celle-ci devra se rallier à la manière de faire de la Préfecture de la Seine, qui pour ses établissements hospitaliers dit ceci dans leurs cahiers des charges :

« La retenue se fera tous les mois d'après *la moyenne* de QUATRE analyses faites à des époques *indéterminées.* »

La Préfecture de la Seine a en effet très sagement conclu qu'il valait mieux faire QUATRE bonnes analyses dont on pouvait conclure avec certitude à la qualité du lait qu'une analyse insuffisante et sans être fixé sur la matière grasse trente fois par mois, comme cela se fait actuellement dans les hôpitaux de l'Assistance publique.

L'analyse ne devra porter ni sur le dosage du sucre de lait, ni sur celui de la caséine. A moins que ce ne soit pour jeter de la poudre aux yeux, il est absolument inutile de procéder, comme le fait le Laboratoire municipal, au dosage de ces deux éléments, alors qu'actuellement ce sont de véritables sous-produits de la préparation du beurre, que l'on cède à bon compte aux porcheries. Il n'y a donc pas à craindre qu'on cherche à en priver les consommateurs des villes.

Le seul élément qui ait actuellement dans le lait une valeur *pécuniaire* est le *beurre.* Il est donc indispensable que tout le monde, depuis le fabricant des fromages de prix jusqu'au chimiste, puisse facilement l'extraire d'un litre de lait, l'industriel pour vérifier rigoureusement la quantité de beurre contenu dans les laits qu'il prend chez les paysans, le chimiste pour en déterminer au besoin les acides gras, ce qui exige qu'il en ait au moins une trentaine de grammes à sa disposition. C'est ce qui nous a amené à imaginer la méthode suivante d'extraction.

II

On commencera par préparer le lactosérum du lait. A cet effet, dans les campagnes, on a fait faire chez le pharmacien une liqueur ammoniacosodée, dont la densité devra être de 1 000 à + 15°. On l'obtient comme nous l'avons indiqué en 1884 (2) en mélangeant :

Lessive des savonniers marquant 1,34 à 15°	32 centimètres cubes
Ammoniaque marquant 0,93 à + 15°	228 » »

Si l'ammoniaque ou la soude n'ont pas rigoureusement ces titres, quelques centimètres cubes d'ammoniaque ou quelques gouttes de soude en plus, permettent d'arriver rapidement à un liquide marquant 1 000 à + 15°.

On mesure alors dans un *ballon jaugé à col étroit* de 500 centimètres cubes, du lait tenu préalablement à la cave ou dans de l'eau de puits et qu'on a bien mélangé. On arrive ainsi facilement à mesurer 500 centimètres cubes de lait à + 15°.

On verse ces 500 centimètres cubes dans un ballon, auquel on ajoute par petites portions et en remuant, 8 centimètres cubes de liquide ammoniacosodé. On met un thermomètre dans le ballon et l'on porte à 40° dans un bain-marie. Dès que le liquide arrive à cette température (ce qui demande quelques minutes), on retire de l'eau chaude et l'on verse dans une ampoule de 600 centimètres cubes. *Cette première manipulation a demandé au maximum* 5 *minutes.*

Le lendemain, on soutire le liquide, qui est le lactosérum, dans le ballon jaugé de 500 centimètres cubes. Il ne faut pas craindre de mettre 2 à 3 heures (3), pour recueillir le lactosérum. Si le liquide s'est écoulé goutte à goutte surtout quand la crème arrive dans le long col, *tout le lactosérum a été recueilli,* c'est-à-dire qu'il ne se sépare plus rien de la crème. Comme on peut faire autre chose pendant que le liquide s'écoule, le temps consacré à cette manipulation n'est donc pas appréciable.

Voici maintenant en quoi consiste la nouvelle méthode que nous avons introduite pour l'extraction de la matière grasse. Elle est basée sur la solubilité de la caséine dans un excès d'acide chlorhydrique et l'invariabilité de composition de la matière grasse en présence de cet acide à froid.

On verse dans le ballon sur la crème de l'*acide chlorhydrique ordinaire du commerce* que l'on trouve partout et qui n'a pas de valeur. 250 centimètres cubes HCl pour la crème de 1 demi-

---

(1) Ces méthodes expéditives ne donnent jamais la matière grasse à plus de 1 gramme près par litre de lait, sans parler d'un autre côté de ce fait, qu'opérant sur 10 centimètres cubes seulement, les erreurs toujours possibles sont multipliées par 100.

(2) Nous sommes obligé de republier ces résultats ainsi que les tableaux auxquels nous avons fait allusion, notre travail sur le lait étant depuis longtemps épuisé et le lecteur ne pouvant s'y reporter facilement.

(3) Nous entrons dans les mêmes détails que si nous voulions déterminer rigoureusement le volume de la crème. Ceci nous évitera de revenir sur ce sujet.

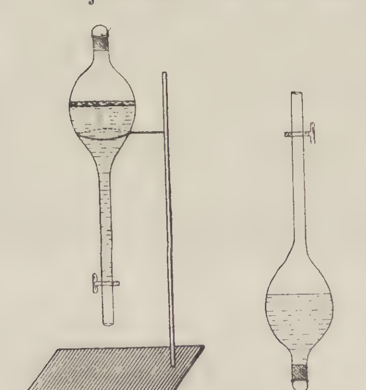
litre de lait. On retourne alors l'ampoule comme la figure le montre, et l'on agite quelque temps. Le liquide d'abord opaque s'éclaircit bientôt, il y a *un véritable barattage du beurre*, dont les particules, disséminées dans tout le vase, se réunissent rapidement en masse. On retourne l'ampoule, le beurre surnage et on ajoute alors 120 centimètres cubes d'acide chlorhydrique. Cette opération demande 1 quart d'heure, et on attend au lendemain ; ce qui permet de constater que la solution chlorhydrique de caséine est devenue absolument claire. Souvent elle se teinte en violet qui fonce plus ou moins avec le temps. Il est important d'être averti de ce fait pour ne pas croire à des sophistications.

On soutire alors la solution chlorhydrique en 2 ou 3 heures. On peut la filtrer, ce qui est extrêmement long. On s'en abstiendra en évaluant à 0,60 gr. par litre de lait, la proportion de matière grasse que le filtre retiendrait. C'est-à-dire, qu'en reprenant le liquide soutiré, le remettant dans une ampoule, puis le conservant de nouveau 2 ou 3 jours, il s'en sépare encore une faible proportion de matière grasse qui reprise par l'éther ne s'est jamais élevée à plus de 0,30 gr. par 1 demi litre de lait. En tenant compte de cette correction, on se dispense donc de filtrer, après 24 heures, la solution chlorhydrique de caséine, opération qui serait extrêmement longue.

Les corrections par rapport à 1 litre de lait seront donc : 0,50 gr. pour la matière grasse qui reste par la saponification dans le lactosérum ; 0,60 gr. pour la matière grasse due à la non filtration, au bout de 24 heures, de la solution chlorhydrique de caséine, total 1,10 gr.

Cela posé, tout le liquide chlorhydrique étant soutiré, on fait la tare sur une balance ordinaire d'une capsule de 250, d'un filtre et d'une demi-feuille de papier. Le filtre et le papier à filtre ont été séchés pendant 24 heures dans l'étuve de Gay-Lussac qui servira à dessécher le beurre.

On ajoute alors de l'eau très chaude dans l'ampoule et l'on agite de manière à bien laver la matière grasse. Puis l'on reçoit l'eau de lavage dans la capsule. On lave encore l'ampoule à l'eau bien chaude et on la reçoit toujours dans la capsule. Par suite de la légère acidité, le lavage se fait aussi complètement que si l'on était en présence d'un acide gras. On laisse alors refroidir la capsule et son contenu jusqu'à ce que la matière grasse soit solidifiée. On passe sur le filtre, qui dans ces conditions n'a pas besoin d'être un filtre Berzelius. Avec une spatule d'acier, on *étend alors la matière grasse solidifiée sur la demi-feuille de papier à filtre comme si l'on faisait une tartine de beurre*, on essuie la spatule contre le papier. On ferme la feuille de manière que toute la matière grasse soit en contact avec le papier, et obligée en fondant, de filtrer à travers celui-ci. On met filtre et papier dans la capsule et l'on porte dans une étuve de Gay-Lussac. Au bout de 24 heures, on pèse de nouveau. L'augmentation de poids sur la tare primitive donne le *poids de la matière grasse* COMPLÈTEMENT DESSÉCHÉE. Tel est le mode opératoire.



La méthode que nous avons introduite pour la dessiccation de la matière grasse, si simple qu'elle soit, puisqu'elle consiste à étaler sur du papier à filtre le corps gras et à bien l'envelopper ensuite dans ce papier, est encore toute nouvelle. On ne peut se douter des difficultés que l'on éprouvait jusqu'ici à déterminer l'eau dans le beurre.

Voici d'après le Laboratoire municipal comment l'on devait opérer (1) :

« On pèse 20 grammes de beurre dans une capsule de porcelaine ; on les chauffe pendant 1 *heure* au bain-marie, *en ayant soin de remuer continuellement*, et ensuite on abandonne à l'étuve jusqu'à cessation de perte de poids. A ce moment, on pèse et la différence donne le poids de l'eau. » Voit-on le malheureux chimiste obligé de lutter *continuellement* pendant 1 *heure* contre la matière grasse qui fondue vient en surnageant s'opposer à l'évaporation de l'eau ? Si les chefs qui faisaient suivre cette méthode eussent été obligés de l'appliquer eux-mêmes, nul doute que depuis longtemps ils n'eussent imaginé le procédé que nous indiquons aujourd'hui.

D'autres faisaient verser le beurre sur du sable. Duclaux plaçait le beurre dans un tube dans lequel passait de l'air chaud.

D'autres indiquaient de faire usage du vide pneumatique en présence d'acide sulfurique, jusqu'à ce que le poids fût devenu invariable. On voit le temps qu'il faut consacrer quand la matière grasse est compacte comme dans le beurre.

Sur un kilogramme de beurre pur venu de la ferme de Vaucluse, nous avons pris un poids de 50 grammes.

(1) Documents sur les falsifications, etc., p. 294.

Celui-ci fut étalé sur une feuille de papier à filtre refroidi mais préalablement séché dans une étuve de Gay-Lussac à 95° environ. Le beurre bien étalé sur le papier fut enveloppé dans celui-ci et placé dans la capsule de manière à présenter la plus grande surface possible d'évaporation. On a eu :

Poids total capsule, papier, beurre	185 grammes
Après 24 heures d'étuve	178 »
Perte en eau	7 grammes

Soit 14 °/₀ d'eau. C'est le chiffre habituel.

Si nous n'avions pesé qu'au bout de 24 heures, c'est parce nous remettions toujours la suite de nos opérations au lendemain.

Il nous restait à vérifier, et nous pouvions le faire maintenant, que l'action de l'acide chlorhydrique sur le beurre n'en modifiait pas le poids, ce qui était le principe de notre méthode nouvelle de l'extraction du beurre, méthode qui pourrait être suivie en grand, étant donné le bon marché de l'acide chlorhydrique ordinaire.

Le beurre fondu obtenu comme dans l'opération ci-dessus étant complètement privé d'eau, on a ajouté dans 250 centimètres cubes HCl un poids de 41,5 gr. de beurre fondu anhydre.

On a opéré comme il a été dit précédemment, c'est-à-dire baratté le beurre, réajouté 120 centimètres cubes HCl, laissé reposer 24 heures, soutiré l'acide chlorhydrique, *filtré celui-ci* sur un *premier filtre*, faisant partie de la tare. ajouté de l'eau bouillante dans l'ampoule et bien agité avec le beurre pour le débarrasser d'acide chlorhydrique, reçu les eaux de lavage dans une capsule de porcelaine tarée avec filtres et papier à filtre ; on a obtenu ainsi, après filtration sur le deuxième filtre :

Capsule + 2 filtres + papier.	169,2 gr.
Capsule + 2 filtres + papier + beurre anhydre après 24 heures d'étuve	210,0 »
	41,0 gr.

On retrouve avec une légère perte le poids du beurre fondu, remarquant en outre que nous étant placé dans les conditions où opérerait un fermier, les pesées ont été faites le mieux possible mais avec une balance ordinaire.

Donc nous sommes maintenant en présence d'un procédé nous permettant d'extraire d'un 1/2 litre ou de plusieurs litres de lait, toute la matière grasse contenue dans la crème ; et d'en déterminer exactement le poids en n'ayant consacré au bout de 48 heures, durée de l'analyse, que vingt minutes environ de temps pour la série des manipulations avec des réactifs sans valeur et que l'on trouve partout. En outre suivant que nous aurons opéré sur un demi-litre ou un litre de lait, nous aurons une quantité de matière grasse suffisante non seulement pour procéder à la recherche des acides gras, mais encore pour permettre à un expert d'effectuer de son côté l'analyse en cas de contestation.

Nous avons vu que le Laboratoire municipal ainsi que tous les pharmaciens des hôpitaux n'opéraient que sur 10 centimètres cubes de lait ; aussi ne se trouvant en présence que de 36 à 40 *centigrammes* de matière grasse, ils préféraient la considérer comme du beurre plutôt que de poursuivre une investigation impossible dans ces conditions.

Mais nous avons vu aussi que sans faire l'analyse de la matière grasse nous pouvions conclure avec certitude à un lait pur c'est-à-dire à du beurre, lorsque les nombres obtenus pour les densités du lait et du lactosérum, de l'extrait, de la crème donnant la matière grasse, concordent avec ceux que l'on trouve dans les tableaux que nous avons cités. Nous aurons donc à rappeler comment l'on doit opérer et à republier pour terminer les tableaux qui permettront à chacun de se prononcer en consacrant seulement de dix à vingt minutes au plus de temps à une analyse.

III

La détermination exacte de la densité du lait et de son lactosérum étant indispensable nous avons fait construire par M. A. Démichel successeur de J. Salleron deux densimètres très sensibles, donnant l'un les densités du lait de 1025 à 1035, l'autre celles du lactosérum de 1030 à 1040. Les dix divisions des deux instruments sont réparties sur une longueur de 8 *centimètres.* La capacité du cylindre étant en rapport avec la sensibilité du densimètre, le volume du liquide ne doit pas manquer, ce qui a lieu dans la pratique puisque nous opérons toujours au moins sur 250 centimètres cubes de lait qui nous donneraient pour un lait moyen au moins 220 centimètres cubes de lactosérum.

La marche à suivre pour l'analyse du lait sera différente suivant son origine et ses expérimentateurs. Le laitier en grand qui recueille son lait chez les paysans aura à s'occuper du mouillage et de l'écrémage sans avoir à redouter l'addition de matières étrangères pour masquer le mouillage, ni la substitution d'une émulsion de matière grasse à la crème. D'un autre côté le laitier n'a pas les qualités voulues ni les moyens indispensables pour déterminer l'extrait du lait ; on doit donc lui indiquer une méthode de dosage lui permettant d'évaluer le mouillage et le beurre en l'absence de l'extrait.

Dans les établissements hospitaliers où l'on traite le lait d'un entrepreneur qui fournit à l'adjudication souvent à des prix très bas, la recherche d'une matière grasse substituée au beurre sera primordiale dans l'analyse du lait, la préoccupation de ne faire une retenue sur le beurre qu'à bon escient, l'assurance que dans le même mois le lait livré a une composition presque invariable, nous conduiront à une marche différente de celle que suivrait un pharmacien qui aurait accidentellement à donner son opinion sur un lait qu'on lui apporterait.

Voici ces différentes manipulations :

Dosage des éléments du lait dans les laiteries

Les opérations se réduisent à la détermination exacte de la densité du lait et du lactosérum, à la mesure précise du volume de la crème.

Le temps qu'il faudra consacrer sera au plus de dix minutes réparties sur une durée de 24 heures.

Voici les instruments que l'on devra avoir à sa disposition :

1 densimètre de 1025 à 1035 sur une longueur de tige de 8 centimètres.

1 densimètre de 1030 à 1040 sur une longueur de tige de 8 centimètres.

Ces densimètres sont construits par Démichel.

1 thermomètre où la division marquant 40° sera bien apparente.

1 ballon jaugé à col étroit de 250 centimètres cubes.

1 crémomètre à déplacement de 250 centimètres cubes sur pied (le bouchon en cuivre qui augmente beaucoup le prix de l'instrument est ici inutile).

1 burette de Gay-Lussac en 1/2 centimètres cubes.

1 flacon de liqueur ammoniaco-sodée (Densité 1000 à + 15°) liqueur préparée par le pharmacien de la localité d'après la formule précédente.

1 pipette permettant de mesurer 4 centimètres cubes de cette liqueur.

1 ballon pour chauffer le lait.

1 éprouvette pour prendre la densité du lait ou du lactosérum.

Mode opératoire

Le lait conservé à la cave ou mis dans de l'eau de puits, on attendra qu'il ait pris la température voisine mais inférieure à + 15°, on l'agitera alors doucement de manière à bien mélanger la crème et à obtenir une masse homogène. On en verse une certaine quantité dans l'éprouvette, on vérifie que la température est de + 15° et l'on prend la densité avec le densimètre de 1025 à 1035.

Ceci permet au laitier de se rendre compte si la densité de son lait satisfait au cahier des charges.

En même temps on a versé le lait toujours bien mélangé dans le ballon jaugé de 250 centimètres cubes jusqu'au trait d'affleurement.

On a ainsi exactement 250 centimètres cubes de lait à + 15°.

On les verse dans le ballon qui doit servir à le chauffer. On ajoute 4 centimètres cubes de liqueur ammoniaco-sodée par portions et en remuant le liquide de manière à ce qu'ils soient répartis dans toute la masse.

On plonge le thermomètre dans le ballon. Et celui-ci est alors mis dans de l'eau suffisamment chaude, pour qu'en quelques minutes et en remuant continuellement, le lait atteigne la température de 40°.

On verse alors tout le liquide dans le crémomètre et l'on attend au lendemain. On a eu soin de mettre un couvercle sur le crémomètre pour que la partie supérieure de la crème ne se dessèche pas.

On soutire alors le lactosérum en faisant écouler lentement le liquide comme nous l'avons indiqué plus haut et le recevant dans le *ballon jaugé de* 250 centimètres cubes. Cette opération doit demander au moins deux heures.

On mélange bien tout le lactosérum recueilli, on en verse une partie dans l'éprouvette, on refroidit dans l'eau de puits et on en prend la densité quand la température est de + 15°.

On reverse en laissant bien écouler tout le liquide de l'éprouvette dans le ballon jaugé qui est

lui-même plongé dans de l'eau de puits. Quand la température est de + 15°, on mesure avec la burette de Gay-Lussac le nombre de centimètres cubes d'eau qu'il faut verser dans le ballon jaugé pour arriver de nouveau au point d'affleurement. Ce nombre de centimètres cubes augmenté de 4 centimètres cubes, volume du liquide ammoniaco-sodé, donnera le *volume de la crème séparée de 250 centimètres cubes de lait.*

Exemple. Pris 250 centimètres cubes lait. Traité comme il a été dit plus haut. On a eu dans le crémomètre un volume de crème mesuré à l'aide du bouchon. La flèche arrivait aux divisions en avant 3, en arrière 1,5, moyenne 2^{d},15, au dessus de la division 5, savoir : 7^{d},25, la hauteur de la flèche à la pointe valant 4^{d},5, la partie supérieure de la crème correspondait à la division 2,75 au-dessus de zéro. L'affleurement de la couche inférieure correspondant à 13^{d},5, l'épaisseur totale de la crème correspondait à 16^{d},25 = 27 centimètres cubes. D'un autre côté l'eau ajoutée à l'aide de la burette de Gay-Lussac, pour réobtenir l'affleurement dans le ballon jaugé fut de 45,5 1/2 c. c. = 22,7 c. c. Avec les 4 centimètres cubes de liqueur ammoniaco-sodée on obtenait :

22,7 cc. + 4 cc. = 26,7 cc.

Ainsi l'on retrouve exactement le volume de la crème mesuré à l'aide du bouchon au crémomètre.

Si l'on remarque le prix que l'on fait payer le bouchon, les précautions à prendre pour amener la pointe à l'affleurement de la crème, la sagacité qu'il faut apporter dans la lecture, la détermination que l'on doit faire soi-même de la hauteur de la pointe au plan de la flèche en divisions du crémomètre, l'aléa de l'exactitude de ces divisions, on voit que les laitiers auront un grand avantage à déterminer le volume de la crème comme nous venons de l'indiquer.

TABLEAU I

MOUILLAGE D'UN LAIT MOYEN

Lactosérum moyen (1 litre) Extrait... 96,5 gr. Matière grasse 0,50 gr. Densité à + 15° 1036,4

Densité du lactosérum à + 15°	Extrait à 100° de 1 litre de lactosérum	Mouillage °/₀ en volume	Densité du lactosérum à + 15°	Extrait à 100° de 1 litre de lactosérum	Mouillage °/₀ en volume
1000 +	grammes		1000 +	grammes	
36,4	96,5	0,0	21,5	57,0	41,0
36,0	95,4	1,1	21,0	55,7	42,3
35,5	94,1	2,5	20,5	54,3	43,7
35,0	92,8	3,8	20,0	53,0	45,1
34,5	91,4	5,3	19,5	51,7	46,4
34,0	90,1	6,6	19,0	50,4	47,8
33,5	88,8	8,0	18,5	49,0	49,2
33,0	87,5	9,4	18,0	47,7	50,6
32,5	86,1	10,8	17,5	46,4	51,9
32,0	84,8	12,1	17,0	45,1	53,3
31,5	83,7	13,5	16,5	43,7	54,7
31,0	82,2	14,9	16,0	42,4	56,1
30,5	80,8	16,2	15,5	41,1	57,4
30,0	79,5	17,6	15,0	39,8	58,8
29,5	78,2	19,0	14,5	38,4	60,2
29,0	76,9	20,4	14,0	37,1	61,6
28,5	75,5	21,7	13,5	35,8	62,9
28,0	74,2	23,1	13,0	34,5	64,3
27,5	72,9	24,5	12,5	33,1	65,7
27,0	71,6	25,9	12,0	31,8	67,1
26,5	70,2	27,2	11,5	30,5	68,4
26,0	68,9	28,6	11.0	29.2	69,8
25,5	67,6	30,0	10,5	27,8	71,2
25,0	66,3	31,4	10,0	26,5	72,5
24,5	64,9	32,7	9,5	25,2	73,9
24,0	63,6	34,1	9,0	23,9	75,3
23,5	62,3	35,5	8,5	22,5	76,7
23,0	61,0	36,8	8,0	21,2	78,0
22,5	59,6	38,2	7,5	19,9	79,4
22,0	58,3	39,6	7,0	18,6	80,8

La seule précaution à prendre est de mettre de 2 à 3 heures à recueillir le lactosérum ce qui s'obtient facilement en réglant l'écoulement et ne revenant à l'appareil que lorsque l'on arrive à la fin.

Si l'on est en présence d'un lait moyen ou d'un lait de vache hollandaise les tableaux précédent et suivant donneront de suite le mouillage par la densité du lactosérum.

TABLEAU II

Mouillage d'un lait de vache hollandaise

Lactosérum moyen Extrait... 85,5 gr. Matière grasse 0,50 gr. Densité à + 15° 1032,3

Densité du lactosérum à + 15°	Extrait à 100° de 1 litre de lactosérum	Mouillage % en volume	Densité du lactosérum à + 15°	Extrait 100° de 1 litre de lactosérum	Mouillage % en volume
1000 +	grammes		1000 +	grammes	
32,3	85,5	0,0	19,5	51,7	39,6
32,0	84,8	0,8	19,0	50,4	41,1
31,5	83,5	2,4	18,5	49,0	42,8
31,0	82,2	3,9	18,0	47,7	44,2
30,5	80,8	5,5	17,5	46,4	45,8
30,0	79,5	7,1	17,0	45,1	47,3
29,5	78,2	8,6	16,5	43,7	48,9
20,0	76,9	10,1	16,0	42,4	50,3
28,5	75,5	11,7	15,5	41,1	52,0
28,0	74,2	13,2	15,0	39,8	53,4
27,5	72,9	14,8	14,5	38,4	55,1
27,0	71,6	16,3	14,0	37,1	56,6
26,5	70,2	17,9	13,5	35,8	58,2
26,0	68,9	19,4	13,0	34,5	59,7
25,5	67,6	21,0	12,5	33,1	61,3
25,0	66,3	22,5	12,0	31,8	62,8
24,5	64,9	24,1	11,5	30,5	64,4
24,0	63,6	25,6	11,0	29,2	66,0
23,5	62,3	27,2	10,5	27,8	67,5
23,0	61,0	28,7	10,0	26,5	69,0
22,5	59,6	30,4	9,5	25,2	70,6
22,0	58,3	31,8	9,0	23,9	72,1
21,5	57,0	33,4	8,5	22,5	73,7
21,0	55,7	34,9	8,0	21,2	75,2
20,5	54,3	36,5	7,5	19,9	76,9
20,0	53,0	38,0	7,0	18,6	78,3

Lorsque le laitier sera en présence de vaches normandes il ne devra pas hésiter à calculer le mouillage par le premier tableau, puisque, ainsi que nous l'avons vu, avec le lait de la ferme de Vaucluse un litre de lactosérum d'une vache normande donne facilement un poids d'extrait égal à 100 grammes. S'il doit fournir un lait moyen pour les établissements hospitaliers, lorsqu'on exigera 93 grammes pour le lactosérum, la densité de celui-ci devra atteindre 1035 à + 15°. Et il calculera le mouillage d'un tel lait en retranchant 3,8 du mouillage calculé pour un lait moyen à 96,5 gr. pour le lactosérum.

Ainsi un lait fourni aux établissements hospitaliers et dont la densité du lactosérum serait de 1032 aura un mouillage % évalué à

$$12,1 - 3,8 = 8,3$$

Que le laitier ne croie pas qu'il pourra masquer le mouillage du paysan en ajoutant un sel, car les établissements hospitaliers en indiquant que le lait complètement écrémé (lactosérum) doit satisfaire à ces deux conditions

Extrait à 100° de 1 litre de lactosérum	Densité du lactosérum à + 15°
93 grammes	1035

exigent implicitement que la caractéristique, *invariable avec le mouillage,* soit celle d'un lait pur ou simplement mouillé, c'est-à-dire égale à 2,65.

$$\frac{93}{35} = 2,65 \text{ lait non mouillé}$$

$$\frac{84,8}{32} = 2,65 \text{ lait mouillé à } 12\ \%$$

La caractéristique des sels (phosphate de soude, carbonate de soude, sel marin, carbonate de potasse), étant égale à 1,17, ferait baisser la caractéristique du lactosérum et l'on serait averti de la

fraude sans que l'on eût besoin de recourir à la détermination du poids des cendres fixé du reste à 7 grammes. Ayant obtenu exactement le mouillage du lait livré, et connaissant le volume de la crème, le laitier déterminera le beurre en se reportant aux centimètres cubes à l'aide du tableau suivant dans lequel nous avons conservé les divisions *d* du crémomètre pour les pharmaciens des hôpitaux qui feraient usage du crémomètre muni de son bouchon pour surveiller simplement le lait livré.

TABLEAU III

Crème séparée a 40° de 250 centimètres cubes de lait pur ou mouillé

Mouillage	50 %		40 %		30 %		25 %		15 %		0 %	
Beurre	*v*	*n*	*v*	*n*	*v*	*n*	*v*	*n*	*v*	*n*	*v*	*n*
grammes	c.c.	d.	c.c.	d.	c.c.	d.	c.c.	d.	c.c.	d.	c.c.	d.
18	7,4	4,4	8,4	5,0	9,3	5,6	10,3	6,2	11,4	6,8	13,0	7,8
20	8,6	5,2	9,7	5,8	10,6	6,4	11,7	7,0	12,9	7,7	14,5	8,7
22	9,8	5,9	10,9	6,5	12,0	7,2	13,1	7,8	14,3	8,6	16,0	9,6
24	11,0	6,6	12,2	7,3	13,3	8,0	14,5	8,7	15,8	9,4	17,5	10,5
26	12,2	7,3	13,4	8,0	14,6	8,8	15,8	9,5	17,2	10,3	19,0	11,4
28	13,4	8,0	14,7	8,8	15,9	9,6	17,2	10,3	18,7	11,2	20,5	12,3
30	14,6	8,8	15,9	9,5	17,3	10,3	18,6	11,1	20,1	12,1	22,0	13,2
32	15,8	9,5	17,2	10,3	18,6	11,1	20,0	12,0	21,6	12,9	23,5	14,1
34	17,0	10,2	18,4	11,0	19,9	11,9	21,3	12,8	23,0	13,8	25,0	15,0
36	18,2	10,9	19,7	11,8	21,2	12,7	22,7	13,6	24,5	14,7	26,5	15,9
38	19,4	11,6	20,9	12,5	22,6	13,5	24,1	14,4	25,9	15,5	28,0	16,8
40	20,6	12,4	22,2	13,3	23,9	14,3	25,5	15,3	27,4	16,4	29,5	17,7
42	21,8	13,1	23,4	14,0	25,2	15,1	26,8	16,1	28,8	17,3	31,0	18,6
44	23,0	13,8	24,7	14,8	26,5	15,9	28,2	16,9	30,3	18,1	32,5	19,5
46	24,2	14,5	25,9	15,5	27,9	16,7	29,6	17,7	31,7	19,0	34,0	20,4
48	25,4	15,2	27,2	16,3	29,2	17,5	31,0	18,6	33,2	19,9	35,5	21,3
50	26,6	16,0	28,4	17,0	30,5	18,3	32,3	19,4	34,6	20,8	37,0	22,2
52	27,8	16,7	29,7	17,8	31,8	19,1	33,7	20,2	36,1	21,6	38,5	23,1
54	29,0	17,4	30,9	18,5	33,2	19,9	35,1	21,0	37,5	22,5	40,0	24,0
56	30,2	18,1	32,2	19,3	34,5	20,7	36,5	21,8	39,0	23,4	41,5	24,9
58	31,4	18,8	33,4	20,0	35,6	21,5	37,8	22,7	40,4	24,2	43,0	25,8
60	32,6	19,5	34,7	20,8	36,9	22,3	39,2	23,5	41,9	25,1	44,5	26,7
62	33,8	20,3	35,9	21,5	38,5	23,1	40,6	24,3	43,3	26,0	46,0	27,6
64	35,0	21,0	37,2	22,3	39,8	23,9	42,0	25,1	44,8	26,8	47,5	28,5
66	36,2	21,7	38,4	23,0	41,1	24,6	43,3	26,0	46,2	27,7	49,0	29,4
68	—		39,7	23,8	42,4	25,4	44,7	26,8	47,7	28,6	50,5	30,3
70	—		40,9	24,5	43,8	26,2	46,1	27,6	49,1	29,5	52,0	31,2
72	—		42,2	25,3	45,1	27,0	47,5	28,4	50,6	30,3	53,5	32,1
74	—		43,4	26,0	46,3	27,8	48,8	29,3	52,0	31,2	55,0	33,0
76	—		44,7	26,8	47,6	28,6	50,2	30,1	53,5	32,1	56,5	33,9
78	—		45,9	27,5	49,0	29,4	51,6	30,9	54,9	32,9	58,0	34,8
80	—		—		50,3	30,2	53,0	31,7	56,4	33,8	59,5	35,7
82	—		—		51,6	31,0	54,3	32,6	57,8	34,7	61,0	36,6
84	—		—		52,9	31,8	55,7	33,4	59,3	35,7	62,5	37,5
86	—		—		54,3	32,6	57,1	34,2	60,7	36,4	64,0	38,4
88	—		—		55,6	33,4	58,5	35,0	62,2	37,3	65,5	39,3
90	—		—		56,9	34,2	59,8	35,9	63,6	38,2	67,0	40,2
92	—		—		58,2	35,0	61,2	36,7	65,1	39,0	68,5	41,1
94	—		—		59,6	35,8	62,6	37,5	66,5	39,9	70,0	42,0
96	—		—		—		64,0	38,3	68,0	40,8	71,5	42,9
98	—		—		—		65,3	39,2	69,4	41,6	73,0	43,8
100	—		—		—		66,7	40,0	70,9	42,5	74,5	44,7
102	—		—		—		68,1	40,8	72,3	43,4	76,0	45,6
104	—		—		—		69,5	41,6	73,8	44,2	77,5	46,5
106	—		—		—		70,8	42,5	75,2	45,1	79,0	47,4
108	—		—		—		—		76,7	46,0	80,5	48,3
110	—		—		—		—		78,1	46,8	82,0	49,2
112	—		—		—		—		79,6	47,7	83,5	50,1
114	—		—		—		—		81,0	48,6	85,0	51,0
116	—		—		—		—		82,5	49,5	86,5	51,9
118	—		—		—		—		83,9	50,3	88,0	52,8
120	—		—		—		—		—		89,5	53,8

v = c. cubes.
n = div. du crémomètre.

Dosage des éléments du lait dans les pharmacies

C'est accidentellement qu'un pharmacien est appelé à faire un dosage de lait.

Le lait peut avoir été mouillé par le paysan, le livreur et le détaillant. Il peut, en outre, avoir été sophistiqué par le fournisseur quant à la matière grasse.

Si le prix ne dépasse pas 0 fr. 40 le litre, on aura surtout à s'occuper du mouillage et à donner son avis sur la probabilité de la pureté du lait. Si le lait est vendu un prix élevé, par conséquent comme riche en beurre, l'analyse devra être plus complète et porter directement sur cet élément, comme le ferait un pharmacien des hôpitaux pour la retenue à faire subir aux fournisseurs.

Pour déterminer simplement le mouillage, et donner son avis sur la qualité du lait, on déterminera :

1° La densité du lait et le poids de son extrait ;

2° La densité du lactosérum et le poids de son extrait.

L'extrait se déterminera avec 10 centimètres cubes de liquide mis dans une étuve de Gay-Lussac, que tous les pharmaciens ont dans leur officine. Boussingault, A. Bouchardat ont toujours déterminé l'extrait à 100°. Il n'y a donc pas lieu de chercher à obtenir l'extrait *rigoureusement* à + 95° avec des étuves qui cessent de donner une température constante, quand on n'en fait pas journellement usage. L'étuve de Gay-Lussac donnera une température *voisine* de + 95°, ce sera suffisant comme précision.

Si la lecture des densités n'a pas été faite à la température de + 15°, on se reportera pour le lait aux tables connues et pour le lactosérum à celles que nous avons données en 1884 et que voici :

Correction de la température du lactosérum entre + 9 degrés et + 26 degrés pour ramener l'observation à + 15 degrés

Retrancher du degré observé — Température		Ajouter au degré observé — Température	
9 degrés	0,87	15 degrés	0,00
10 »	0,73	16 »	0,15
11 »	0,58	17 »	0,29
12 »	0,44	18 »	0,44
13 »	0,29	19 »	0,58
14 »	0,16	20 »	0,73
15 »	0,00	21 »	0,89
		22 »	1,05
		23 »	1,29
		24 »	1,54
		25 »	1,80
		26 »	2,05

Entre + 9 degrés et + 22 degrés, la correction peut se calculer en grandeur et en signe par la formule

$$-0{,}145\ (15^\circ - t)$$

Si la caractéristique du lactosérum est voisine de 2,65, on pourra alors se servir du tableau (I) pour déterminer le mouillage et conclure qu'on n'a pas essayé de le masquer. Cela fait on se reportera aux tableaux suivants.

TABLEAU IV

Poids du beurre et de l'extrait contenus dans un litre de lait en fonction de la densité du lait

Poids de l'extrait à 100 degrés de 1 litre de lait pur ou mouillé

Densité du lait à + 15° / Beurre	20	22	24	26	28	30	32	34	36	38	40	42	44	46
	gr.	gr.	gr.	gr.	gr.	gr.	gr.	gr.	gr.	gr.	gr.	gr.	gr.	gr.
1015	62,5	64,6	66,7	68,8	70,9	73,1	75,2	77,3	79,4	81,5	83,7	85,8	87,9	90,0
1016	65,2	67,3	69,4	71,6	73,7	75,8	77,9	80,0	82,2	84,3	86,4	88,5	90,6	92,8
1017	68,0	70,1	72,2	74,3	76,4	78,6	80,7	82,8	84,9	87,0	89,2	91,3	93,4	95,5
1018	70,7	72,8	74,9	77,1	79,2	81,3	83,4	85,5	87,7	89,8	91,9	94,0	96,1	98,3
1019	73,5	75,6	77,7	79,8	81,9	84,1	86,2	88,3	90,4	92,5	94,7	96,8	98,9	101,0
1020	76,2	78,3	80,4	82,6	84,7	86,8	88,9	91,0	93,2	95,3	97,4	99,5	101,6	103,8
1021	79,0	81,1	83,2	85,3	87,4	89,6	91,7	93,8	95,9	98,0	100,2	102,3	104,4	106,5
1022	81,7	83,8	85,9	88,1	90,2	92,3	94,4	96,5	98,7	100,8	102,9	105,0	107,1	109,3
1023	84,5	86,6	88,7	90,8	92,9	95,1	97,2	99,3	101,4	103,5	105,7	107,8	109,9	112,0
1024	87,2	89,3	91,4	93,6	95,7	97,8	99,9	102,0	104,2	106,3	108,4	110,5	112,6	114,8
1025	90,0	92,1	94,2	96,3	98,4	100,6	102,7	104,8	106,9	109,0	111,2	113,3	115,4	117,5
1026	92,7	94,8	96,9	99,1	101,2	103,3	105,4	107,5	109,7	111,8	113,9	116,0	118,1	120,3
1027	95,5	97,6	99,7	101,8	103,9	106,1	108,2	110,3	112,4	114,5	116,7	118,8	120,9	123,0
1028	98,2	100,3	102,4	104,6	106,7	108,8	110,9	113,0	115,2	117,3	119,4	121,5	123,6	125,8
1029	101,0	103,1	105,2	107,3	109,4	111,6	113,7	115,8	117,9	120,0	122,2	124,3	126,4	128,5
1030	103,7	105,8	107,9	110,1	112,2	114,3	116,4	118,5	120,7	122,8	124,9	127,0	129,1	131,3
1031	106,5	108,6	110,7	112,8	114,9	117,1	119,2	121,3	123,4	125,5	127,7	129,8	131,9	134,0
1032	109,2	111,3	113,4	115,6	117,7	119,8	121,9	124,0	126,2	128,3	130,4	132,5	134,6	136,8
1033	112,0	114,1	116,2	118,3	120,4	122,6	124,7	126,8	128,9	131,0	133,2	135,3	137,4	139,5
1034	114,7	116,8	118,9	121,1	123,2	125,3	127,4	129,5	131,7	133,8	135,9	138,0	140,1	142,3
1035	117,5	119,6	121,7	123,8	125,9	128,1	130,2	132,3	134,4	136,5	138,7	140,8	142,9	145,0
1036	120,2	122,3	124,4	126,6	128,7	130,8	132,9	135,0	137,2	139,3	141,4	143,5	145,6	147,8
1037	123,0	125,1	127,2	129,3	131,4	133,6	135,7	137,8	139,9	142,0	144,2	146,3	148,4	150,5
1038	125,7	127,8	129,9	132,1	134,2	136,3	138,4	140,5	142,7	144,8	146,9	149,0	151,1	153,3
1039	128,5	130,6	132,7	134,8	136,9	139,1	141,2	143,3	145,4	147,5	149,7	151,8	153,9	156,0
1040	131,2	133,3	135,4	137,6	139,7	141,8	143,9	146,0	148,2	150,3	152,4	154,5	156,6	158,8

Densité du lait à + 15° / Beurre	48	50	52	54	56	58	60	62	64	66	68	70	72	74	76	78	80	82
	gr.	gr.	gr.	gr.	gr.	gr.	gr.	gr.	gr.	gr.	gr.	gr.	gr.	gr.	gr.	gr.	gr.	gr.
1015	92,1	94,3	96,4	98,5	106,6	102,7	104,9	107,0	109,1	111,2	113,3	115,5	117,6	119,7	121,8	123,9	126,1	128,2
1016	94,9	97,0	99,1	101,2	103,4	105,5	107,6	109,7	111,8	114,0	116,1	118,2	120,3	122,4	124,6	126,7	128,8	130,9
1017	97,6	99,8	101,9	104,0	106,1	108,2	110,4	112,5	114,6	116,7	118,8	121,0	123,1	125,2	127,3	129,4	131,6	133,7
1018	100,4	102,5	104,6	106,7	108,9	111,0	113,1	115,2	117,3	119,5	121,6	123,7	125,8	127,9	130,1	132,2	134,3	136,4
1019	103,0	105,3	107,4	109,5	111,6	113,7	115,9	118,0	120,1	122,2	124,3	126,5	128,6	130,7	132,8	134,9	137,1	139,2
1020	105,9	108,0	110,1	112,2	114,4	116,5	118,6	120,7	122,8	125,0	127,1	129,2	131,3	133,4	135,6	137,7	139,8	141,9
1021	108,6	110,8	112,9	115,0	117,1	119,2	121,4	123,5	125,6	127,7	129 8	132,0	134,1	136,2	138,3	140,4	142,6	144,7
1022	111,4	113,5	115,6	117,7	119,9	122,0	124,1	126,2	128,3	130,5	132,6	134,7	136,8	138,9	141,1	143,2	145,3	147,4
1023	114,1	116,3	118,4	120,5	122,6	124,7	126,9	129,0	131,1	133,2	135,3	137,5	139,6	141,7	143,8	145,9	148,1	150,2
1024	116,9	119,0	121,1	123,2	125,4	127,5	129,6	131,7	133,8	136,0	138,1	140,2	142,3	144,4	146,6	148,7	150,8	152,9
1025	119,6	121,8	123,9	126,0	128,1	130,2	132,4	134,5	136,6	138,7	140,8	143,0	145,1	147,2	149,3	151,4	153,6	155,7
1026	122,4	124,5	126,6	128,7	130,9	133,0	135,1	137,2	139,3	141,5	143,6	145,7	147,8	149,9	152,1	154,2	156,3	158,4
1027	125,1	127,3	129,4	131,5	133,6	135,7	137,9	140,0	142,1	144,2	146,3	148,5	150,6	152,7	154,8	156,9	159,1	161,2
1028	127,9	130,0	132,1	134,2	136,4	138,5	140,6	142,7	144,8	147,0	149,1	151,2	153,3	155,4	157,6	159,7	161,8	163,9
1029	130,6	132,8	134,9	137,0	139,1	141,2	143,4	145,5	147,6	149,7	151,8	154,0	156,1	158,2	160,3	162,4	164,6	166,7
1030	133,4	135,5	137,6	139,7	141,9	144,0	146,1	148,2	150,3	152,5	154,6	156,7	158,8	160,9	162,1	165,2	167,3	169,4
1031	136,1	138,3	140,4	142,5	144,6	146,7	148,9	151,0	153,1	155,2	157,3	159,5	161,6	163,7	165,8	167,9	170,1	172,2
1032	138,9	141,0	143,1	145,2	147,4	149,5	151,6	153,7	155,8	158,0	160,1	162,2	164,3	166,4	168,6	170,7	172,8	174,9
1033	141,6	143,8	145,9	148,0	150,1	152,2	154,4	156,5	158,6	160,7	162,8	165,0	167,1	169,2	171,3	173,4	175,6	177,7
1034	144,4	146,5	148,6	150,7	152,9	155,0	157,1	159,2	161,3	163,5	165,6	167,7	169,8	171,9	174,1	176,2	178,3	180,4
1035	147,1	149,3	151,4	153,5	155,6	157,7	159,9	162,0	164,1	166,2	168,3	170,5	172,6	174,7	176,8	178,9	181,1	183,2
1036	149,9	152,0	154,1	156,2	158,4	160,5	162,6	164,7	166,8	169,0	171,1	173,2	175,3	177,4	179,6	181,7	183,8	185,9
1037	152,6	154,8	156,9	159,0	161,1	163,2	165,4	167,5	169,6	171,7	173,8	176,0	178,1	180,2	182,3	184,4	186,6	188,7
1038	155,4	157,5	159,6	161,7	163,9	166,0	168,1	170,2	172,3	174,5	176,6	178,7	180,8	182,9	185,1	187,2	189,3	191,4
1039	158,1	160,3	162,4	164,5	166,6	168,7	170,9	173,0	175,1	177,2	179,3	181,5	183,6	186,7	187,8	189,9	192,1	194,2
1040	160,9	163,0	165,1	167,2	169,4	171,5	173,6	175,7	177,8	180,0	182,1	184,2	186,3	188,4	190,6	192,7	194,8	196,9

TABLEAU V

Poids du beurre et de l'extrait contenus dans un litre de lait en fonction de la densité du lactosérum

Densité du lactosérum à + 15° / Beurre	20	22	24	26	28	30	32	34	36	38	40	42	44	46	48	50
Poids de l'extrait à 100 degrés de un litre de lait	gr.	gr.	gr.	gr.	gr.	gr.	gr.	gr.	gr.	gr.	gr.	gr.	gr.	gr.	gr.	gr.
1028	93,9	96,0	98,0	100,0	102,1	104,1	106,1	108,2	110,2	112,2	114,3	116,3	118,3	120,4	122,4	124,4
1029	96,4	98,4	100,5	102,5	104,5	106,5	108,5	110,5	112,6	114,6	116,6	118,6	120,6	122,7	124,7	126,7
1030	98,9	100,9	102,9	104,9	106,9	108,9	110,9	112,9	114,9	116,9	119,0	121,0	123,0	125,0	127,0	129,0
1031	101,4	103,4	105,4	107,4	109,4	111,3	113,3	115,3	117,3	119,3	121,3	123,3	125,	127,2	129,2	131,2
1032	103,9	105,9	107,8	109,8	111,8	113,8	115,7	117,7	119,7	121,6	123,6	125,6	127,6	129,5	131,5	133,5
1033	106,4	108,4	110,3	112,3	114,2	116,2	118,1	120,1	122,0	124,0	126,0	127,9	129,9	131,8	133,8	135,7
1034	108,9	110,8	112,8	114,7	116,7	118,6	120,5	122,5	124,4	126,3	128,3	130,2	132,2	134,1	136,0	138,0
1035	111,4	113,3	115,2	117,2	119,1	121,0	122,9	124,9	126,8	128,7	130,6	132,5	134,5	136,4	138,3	140,2
1036	113,9	115,1	117,3	119,6	121,5	123,4	125,3	127,2	129,1	131,1	133,0	134,9	136,8	138,7	140,6	142,5
1037	116,4	118,3	120,2	122,1	123,9	125,8	127,7	129,6	131,5	133,4	135,3	137,2	139,1	141,0	142,9	144,8
1038	118,9	120,8	122,6	124,5	126,4	128,3	130,1	132,0	133,9	135,8	137,7	139,5	141,4	143,3	145,2	147,0
1039	121,4	123,2	125,1	127,0	128,8	130,7	132,5	134,4	136,3	138,1	140,0	141,8	143,7	145,6	147,4	149,3
1040	123,9	125,7	127,6	129,4	131,2	133,1	134,9	136,8	138,6	140,5	142,3	144,2	146,0	147,8	149,7	151,5
1041	126,4	128,2	130,0	131,9	133,7	135,5	137,3	139,2	141,0	142,8	144,7	146,5	148,3	150,1	152,0	153,8
1042	128,9	130,7	132,5	134,3	136,1	137,9	139,7	141,5	143,4	145,2	147,0	148,8	150,6	152,4	154,3	156,0
1043	131,4	133,2	135,0	136,7	138,5	140,3	142,1	143,9	145,7	147,5	149,3	151,1	152,9	154,7	156,5	158,3
1044	133,9	135,7	137,4	139,2	140,1	142,8	144,5	146,3	148,1	149,9	151,7	153,4	155,2	157,0	158,8	160,6

Densité du lactosérum à + 15° / Beurre	52	54	56	58	60	62	64	66	68	70	72	74	76	78	80	82
Poids de l'extrait à 100 degrés de un litre de lait	gr.	gr.	gr.	gr.	gr.	gr.	gr.	gr.	gr.	gr.	gr.	gr.	gr.	gr.	gr.	gr.
1028	126,5	128,5	130,5	132,5	134,6	136,9	138,7	140,7	142,8	144,8	146,8	148,9	151,9	152,9	155,0	157,0
1029	128,7	130,7	132,8	134,8	136,8	138,8	140,8	142,8	144,9	146,9	148.9	150,9	152,9	155,0	157.0	159,0
1030	131,0	133,0	135,0	137,0	139,0	141,0	143,0	145,0	147,0	149,0	151,0	153,0	155,0	157,0	159,0	161,0
1031	133,2	135,2	137,2	139,2	141,2	143,2	145,1	147,1	149,1	151,1	153,1	155,1	157,0	159,0	161,0	163,0
1032	135,4	137,4	139,4	141,4	143,3	145,3	147,3	149,2	151,2	153,2	155,2	157,1	159,1	161,1	163,1	165,0
1033	137,7	139,7	141,6	143,5	145,5	147,5	149,4	151,4	153,3	155,3	157,2	159,2	161,1	163,1	165,1	167,0
1034	139,9	141,9	143,8	145,7	147,7	149,6	151,6	153,5	155,4	157,4	159,3	161,3	163,2	165,1	167,1	169,0
1035	142,2	144,1	146,0	147,9	149,9	151,8	153,7	155,6	157,6	159,5	161,4	163,3	165,2	167,2	169,1	171,0
1036	144,4	146,3	148,2	150,1	152,1	153,9	155.9	157,8	159,7	161,6	163,5	165,4	167,3	169,2	171,1	173,0
1037	146,6	148,5	150,4	152,3	154,2	156,1	158,0	159,9	161,8	163,7	165,6	167,5	169,3	171,2	173,2	175,0
1038	148,9	150,8	152,6	154,5	156,4	158,3	160,1	162,0	163,9	165.8	167,6	169,5	171,4	173,3	175,2	177,0
1039	151,1	153,0	154,9	156,7	158,6	160,4	162,3	164,2	166,0	167,9	169,7	171,6	173,5	175,3	177,2	179,0
1040	153,4	155,2	157,1	158,9	160,8	162,6	164,4	166,3	168,1	170,0	171,8	173,7	175,5	177,3	179,2	181,0
1041	155,6	157,4	159,3	161,1	162,9	164,8	166,6	168,4	170,2	172,1	173,9	175,7	177,6	179,4	181,2	183,0
1042	157,9	159,7	161,5	163,3	165,1	166,9	168,7	170,5	172,4	174,2	176,0	177,8	179,7	181,4	183,2	185,0
1043	160,1	161,9	163,7	165,5	167,3	169,1	170,9	172,7	174,5	176,3	178,1	179,9	181,7	183,5	185,3	187,0
1044	162,3	164,1	165,9	167,7	169,5	171,2	173,0	174,8	176,6	178,4	180,1	181,9	183,7	185,5	187,3	189,0

TABLEAU VI

POIDS DU BEURRE ET DE L'EXTRAIT CONTENUS DANS UN LITRE DE LAIT EN FONCTION DE LA DENSITÉ DU LAIT *(suite)*

Densité du lactosérum à + 15°	Beurre	14	16	18	20	22	24	26	28	30	32	34	36	38	40	42	44	46	48	50	52	54	56	58	60	62	64	66	68	70	72	74	Mouillage correspondant
	Poids de l'extrait à 100° de 1 litre de lait	gr.	gr.	gr.	gr.	gr.	gr.	gr.	gr.	gr.	gr.	gr.	gr.	gr.	gr.	gr.	gr.	gr.	gr.	gr.	gr.	gr.	gr.	gr.	gr.	gr.	gr.	gr.	gr.	gr.	gr.	gr.	%
1010		42,0	43,4	46,7	49,0	51,3	53,6	55,9	58,2	60,5	62,8	65,1	67,5	69,8	72,0	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	72,5
1011		44,6	46,9	49,2	51,5	53,8	56,1	58,4	60,7	63,0	65,3	67,6	69,9	72,3	74,6	76,9	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	70
1012		47,1	49,4	51,7	54,0	56,3	58,6	60,9	63,2	65,4	67,7	70,0	72,3	74,6	76,9	79,2	81,5	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	67
1013		49,7	52,0	54,2	56,5	58,8	61,0	63,3	65,6	67,9	70,1	72,4	74,7	77,0	79,2	81,5	83,8	86,1	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	64,5
1014		52,2	54,5	56,7	59,0	61,3	63,5	65,8	68,0	70,3	72,5	74,8	77,1	79,3	81,6	83,8	86,1	88,3	90,6	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	61,5
1015		54,8	57,0	59,2	61,5	63,7	66,0	68,2	70,5	72,7	74,9	77,2	79,4	81,7	83,9	86,1	88,4	90,6	92,9	95,1	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	59
1016		57,3	59,5	61,6	64,0	66,2	68,4	70,7	72,9	75,1	77,5	79,6	81,8	84,0	86,2	88,5	90,7	92,9	95,1	97,4	99,6	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	56
1017		59,9	62,1	64,3	66,5	68,7	70,9	73,1	75,3	77,5	79,7	81,9	84,2	86,4	88,6	90,8	93,0	95,2	97,4	99,6	101,8	104,0	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	53,5
1018		62,4	64,6	66,8	69,0	71,2	73,4	75,6	77,8	79,9	82,1	84,3	86,5	88,7	90,9	93,1	95,3	97,5	99,7	101,9	104,1	106,3	108,5	»	»	»	»	»	»	»	»	»	47,5
1019		64,9	67,1	69,3	71,5	73,7	75,8	78,0	80,2	82,4	84,5	86,7	88,9	91,1	93,3	95,4	97,6	99,8	102,0	104,1	106,3	108,5	110,7	112,9	»	»	»	»	»	»	»	»	48
1020		67,5	69,6	71,8	74,0	76,1	78,3	80,5	82,6	84,8	86,9	89,1	91,3	93,4	95,6	97,8	99,9	102,1	104,2	106,4	108,6	110,7	112,9	115,0	117,2	»	»	»	»	»	»	»	45
1021		70,0	72,2	74,3	76,5	78,7	80,8	82,9	85,1	87,2	89,3	91,5	93,6	95,8	97,9	100,1	102,2	104,4	106,5	108,7	110,8	112,9	115,1	117,2	119,4	121,5	»	»	»	»	»	»	42
1022		72,6	74,7	76,8	79,0	81,1	83,2	85,4	87,5	89,6	91,7	93,9	96,0	98,1	100,3	102,4	104,5	106,7	108,8	110,9	113,0	115,2	117,3	119,4	121,6	123,7	124,8	»	»	»	»	»	39
1023		75,1	77,2	79,3	81,5	83,6	85,7	87,8	89,9	92,0	94,1	96,3	98,4	100,5	102,6	104,7	106,8	108,9	111,1	113,2	115,3	117,4	119,5	121,6	123,7	125,9	128,0	130,1	»	»	»	»	37,5
1024		77,7	79,8	81,9	84,0	86,0	88,2	90,2	92,3	94,4	96,5	98,6	100,7	102,8	104,9	107,0	109,1	111,2	113,3	115,4	117,5	119,6	121,7	123,8	125,9	128,0	130,1	132,2	134,3	»	»	»	34
1025		80,2	82,3	84,4	86,5	88,5	90,6	92,7	94,8	96,9	98,9	101,0	103,1	105,2	107,3	109,4	111,4	113,5	115,6	117,7	119,8	121,9	123,9	126,0	128,1	130,2	132,3	134,3	136,4	138,5	»	»	31,5
1026		82,7	84,8	86,9	88,9	91,0	93,1	95,1	97,2	99,3	101,3	103,4	105,5	107,5	109,6	111,7	113,7	115,8	117,9	119,9	122,0	124,1	126,1	128,2	130,3	132,3	134,4	136,5	138,5	140,6	142,7	»	28,5
1027		85,3	87,3	89,4	91,4	93,5	95,5	97,6	100,6	101,7	103,7	105,8	107,8	109,9	111,9	114,0	116,1	118,1	120,2	122,2	124,3	126,3	128,4	130,4	132,5	134,5	136,6	138,6	140,7	142,7	144,8	146,8	26

TABLE DE CORRECTION DES TABLEAUX V ET VI

Mouillage	Beurre	14	16	18	20	22	24	26	28	30	32	34	36	38	40	42	44	46	48	50	52	54	56	58	60	62	64	66	68	70	72	74	76	78
50 %	Nombre à retrancher	1,3	1,5	1,6	1,8	2,0	2,1	2,3	2,5	2.6	2,8	3,0	3,1	3,3	3,5	3,6	3,8	4,0	4,1	4,3	4,5	4,6	4,8	5,0	5,1	»	»	»	»	»	»	»	»	»
40 %		0,9	1,0	1,1	1,3	1,4	1.5	1,7	1,8	2,0	2,1	2,2	2,4	2,5	2,7	2,8	2,9	3,1	3,2	3,3	3,5	3,6	3,8	3,9	4,0	4,2	4,3	»	»	»	»	»	»	»
30 %		0,6	0,7	0,8	0,9	1,0	1,1	1,1	1,2	1,3	1,4	1,5	1,6	1,7	1,8	1,9	2,0	2,1	2,2	2,3	2,4	2,5	2,6	2,7	2,8	2,9	3,0	3,1	3,2	3,3	3,4	3,5	3,6	»
25 %		0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,7	0,8	0,9	1,0	1,1	1,2	1,2	1,3	1,4	1,5	1,6	1,6	1,7	1,8	1,9	2,0	2,1	2,1	2,2	2,3	2,4	2,5	2,5	2,6	2,7	2,8	2,9	3,0
15 %		0,1	0,2	0,2	0,3	0,3	0,4	0,4	0,5	0,5	0,6	0,6	0,7	0,7	0,8	0,8	0,9	0,9	1,0	1,1	1,1	1,2	1,2	1,3	1,3	1,4	1,4	1,5	1,5	1,6	1,6	1,7	1,7	1,8

En consultant ces tableaux, on aura de suite, comme nous l'avons fait antérieurement, si le lait est pur et simplement mouillé, le poids du beurre, puisque l'on a déterminé l'extrait du lait et les densités du lait et de son lactosérum. S'il n'y a pas concordance entre les chiffres des tableaux IV et V pour le poids du beurre, on peut être sûr, comme nous l'avons montré dans la critique des analyses du Laboratoire municipal, que le lait est sophistiqué et que la fraude porte sur la matière grasse.

Dosage des éléments du lait dans les établissements hospitaliers

Ici les analyses doivent être complètes, puisqu'il y a des retenues à faire sur le mouillage et l'écrémage et qu'on a de plus à se prononcer, ce qu'on ne faisait pas jusqu'ici, sur la nature de la matière grasse.

Le système des adjudications donnant très peu de bénéfices aux fournisseurs et ceux-ci étant tellement experts dans la marchandise livrée, qu'ils fournissent un lait invariable du commencement à la fin de l'année, quand ils se savent surveillés il y a surtout à se prononcer sur la nature du lait, de manière à pouvoir dire s'il est pur ou partiellement sophistiqué dans la matière grasse.

Il en résulte que le système actuel des hôpitaux de l'Assistance publique doit être abandonné et qu'on doit adopter celui de la Préfecture de la Seine, c'est-à-dire, comme nous l'avons indiqué, « opérer les retenues tous les mois d'après la moyenne de QUATRE analyses faites à des époques indéterminées ».

Pour pouvoir se prononcer avec certitude sur la nature du lait, il faudra, comme nous l'avons vu, se reporter à nos tableaux après avoir déterminé :

1° La densité du lait et le poids de son extrait ;
2° La densité du lactosérum et le poids de son extrait ;
3° Le volume de la crème fournie par 250 centimètres cubes de lait ;
4° La quantité de matière grasse effectivement séparée de cette crème.

S'il y a concordance entre les nombres ainsi obtenus et ceux des tableaux dressés pour des laits purs, on peut avec certitude, conclure que la matière grasse est du beurre.

Pour le cas contraire, on dosera dans celle-ci les acides gras comme on le fait quand on analyse un beurre.

Nous avons dit que le lait livré aux hôpitaux était sensiblement invariable. Ceci va permettre de réduire le mode opératoire. On déterminera un *seul extrait* des quatre laits, un *seul extrait* de leur quatre lactosérums, pris à des époques indéterminées dans le mois.

Il suffira donc d'avoir 2 capsules de platine à fond plat dont les tares seront connues.

Pour la première analyse de lait, 10 centimètres cubes sont mis dans la capsule ; celle-ci sera portée dans une étuve à température peu élevée, de 50° à 60°, jusqu'à l'évaporation de la presque totalité de l'eau, puis retirée de l'étuve et mise sous une cloche avec de l'acide sulfurique.

Pour la deuxième analyse de lait, une semaine après, 10 centimètres cubes sont versés dans la capsule précédente et on opère comme dans le premier cas. Et ainsi de suite.

C'est lors de la quatrième analyse seulement, qu'on porte la capsule dans l'étuve de Gay-Lussac à 95° environ, jusqu'à dessication complète et qu'on *pèse alors l'extrait des quatre laits.* En divisant par 4, on a la moyenne de quatre analyses pour l'extrait du lait livré dans le mois.

On opère de même pour l'extrait des lactosérums. Il en résulte que l'on a ainsi :

Quatre densités de lait, d'où une densité moyenne.
Quatre densités de lactosérum, d'où une densité moyenne.
Un extrait moyen de lait.
Un extrait moyen de lactosérum.

On peut déjà rechercher les caractéristiques du lait et du lactosérum, voir si la première est voisine de 3,95 pour des laits à 38 grammes de beurre et la seconde de 32,65 et calculer le mouillage moyen du lait dans le mois. Dans les cendres de l'extrait du lactosérum moyen, on recherchera si c'est nécessaire la nature des sels (acide borique).

Arrivons maintenant à la crème et à la matière grasse.

Il faut se munir de quatre ampoules de 300 centimètres cubes environ, comme la figure les donne, qu'on prendra bien semblables et de même diamètre.

On commencera une fois pour toutes par déterminer la correction d'une ampoule, quant au volume de la crème qu'elle fournira, lorsque l'on aura versé dans celle-ci les 250 centimètres cubes de lait additionné de 4 centimètres cubes de liqueur ammoniacosodée portée à 40°, au lieu de les verser dans le crémomètre à déplacement, cylindrique, de 52 millimètres de diamètre.

Exemple : Pris 250 centimètres cubes lait, + 4 centimètres cubes liqueur ammoniacosodée, chauffé à 40° et versé dans le crémomètre.

Pris 250 centimètres cubes même lait, + 4 centimètres cubes liqueur ammoniacosodée, chauffé à 40° et versé dans une ampoule.

Le lait avait été mesuré dans un ballon jaugé à col étroit de 250 centimètres cubes, à la température de + 15°.

Au bout de 24 heures, on a recueilli dans le même ballon le lactosérum de l'ampoule et ensuite du crémomètre.

Pour l'ampoule il a fallu ajouter pour parfaire le volume à + 15° :

38,5 1/2 cc.	19,25 cc. d'eau
auquel on ajoute	4,00 cc. liq. amm. sod.
d'où volume crème.	23,25 cc.

Pour le crémomètre on a ajouté de même :

45,5 1/2 cc.	22,7 cc. d'eau
auquel on ajoute	4 cc. liq. amm. sod.
d'où volume crème.	26,7 cc.

La différence 3 cc. 4 représente la correction de l'instrument, c'est-à-dire les chiffres dont il faudra augmenter le volume de la crème pour obtenir celui que l'on aurait eu avec le crémomètre et par suite pour pouvoir se servir du tableau III et conclure au beurre contenu dans 1 litre de lait.

Dans ces conditions, avec nos ampoules, nous obtenons le volume de la crème séparée comme au crémomètre. Le lactosérum étant complètement séparé de la crème dans l'ampoule, en mettant 2 à 3 heures comme nous l'avons indiqué pour le soutirer, on ajoute sur la crème :

Acide chlorhydrique . . . . 120 centimètres cubes

et l'on baratte le beurre ; on retourne, on ajoute de nouveau : acide chlorhydrique, 60 centimètres cubes et on attend au lendemain ou au surlendemain pour soutirer la solution chlorhydrique de caséine. On laisse la matière grasse dans l'ampoule. C'est la première analyse. On opère de même pour la deuxième analyse, faite la semaine suivante, avec une deuxième ampoule, etc...

On a donc ainsi déterminé :

4 volumes de crème de 250 centimètres cubes de lait

soit *le volume de crème de 1 litre* de lait du mois, chiffre que l'on peut citer au fournisseur.

D'autre part, on prend la tare d'une capsule de porcelaine, d'un filtre et d'un papier à filtre séchés à l'étuve.

On ajoute alors de l'eau très chaude dans les quatre ampoules, on agite bien pour laver la matière grasse et lui enlever son acide chlorhydrique, on verse le tout dans la capsule et on attend le refroidissement complet. On filtre alors les eaux de lavage qui sont claires même avec un filtre ordinaire, on recueille et étale la matière grasse sur le papier à filtre, puis on remet le tout, filtre et papier, dans la capsule, on porte à l'étuve et au bout de 24 heures, on pèse ; et ajoutant 1,1 gr. de correction on a le poids exact de la matière grasse bien pure et desséchée d'*un litre* de lait du mois. Il n'y a plus qu'à se reporter à nos tableaux pour voir si les nombres sont concordants.

S'il y a concordance, on peut affirmer que la matière grasse est bien du beurre.

Dans le cas contraire, on en a suffisamment pour doser les acides gras et en fournir à un expert s'il y avait contestation.

Que l'on compare cette méthode à celle suivie actuellement dans les hôpitaux de l'Assistance publique.

Si l'on a en plus à préparer, en y consacrant quelques minutes, du lactosérum pour en prendre la densité et en déterminer l'extrait, en revanche on n'a que *trois pesées* par mois à effectuer au lieu de *trente*.

On détermine en outre le mouillage et le volume de la crème fournie par 1 litre de lait. On peut être renseigné par les tableaux sur la nature de la matière grasse et l'on en a une trentaine de grammes pure et desséchée à sa disposition. Et le fournisseur n'est plus en droit de contester les retenues qu'on lui fait subir sur le mouillage et l'écrémage.

C'est en effet dans les conditions que nous venons de passer en revue que l'on peut seulement, comme le disait notre correspondant dans sa lettre citée au commencement de cet article, « avoir la certitude et la tranquillité nécessaire » pour émettre un jugement parfaitement motivé.

REVUE DES MATIÈRES COLORANTES NOUVELLES AU POINT DE VUE DE LEURS APPLICATIONS A LA TEINTURE

Par **M. Frédéric Reverdin.**

L'*Actien-Gesellschaft für Anilin-fabrikation* a introduit sous le nom de *Rouge solide au chrome*, trois marques G, R et B, de nouvelles matières colorantes pour laine, qui, employées directement sur laine mordancée au chrome ou traitées après teinture par le fluorure de chrome ou par le bichromate de potasse et l'acide acétique fournissent des teintures d'une bonne solidité à la lumière et au foulon.

On teint directement, au bouillon, en bain additionné de 10 % de sel de Glauber et 4 % environ d'acide acétique ; on entre à 60-70°, puis on porte à l'ébullition qu'on maintient pendant 3/4 d'heure environ. Il est nécessaire, pour épuiser le bain, lorsqu'il s'agit de nuances foncées, d'ajouter 4 % de mordant d'antimoine et de faire bouillir encore une demi-heure.

Le traitement après teinture se fait en bain additionné de 3 % de fluorure de chrome ou de 1 1/2 % de bichromate de potasse et 3 % d'acide acétique, en faisant bouillir une demi-heure.

Avec 3 % de colorant, on obtient des nuances très nourries.

L'*Orange-métachrome R double en pâte*, constitue un colorant qu'on emploie en bain additionné du mordant « métachrome » et d'une petite quantité de sel de Glauber. On obtient aussi de bons résultats en teignant en bain neutre la laine mordancée au préalable. Les nuances les plus nourries et en même temps les plus solides sont obtenues en mordançant avec :

1 1/3 % de bichromate de potasse
1 2/3 » d'acide lactique
1 » d'acide sulfurique.

Deux nouveaux colorants au soufre le *brun au soufre G* et le *brun au soufre 2G* fournissent sur coton, lin et autres fibres végétales des teintures d'une remarquable solidité au lavage, au foulon, aux acides et à la lumière. Ces bruns sont très solubles dans l'eau bouillante et peuvent teindre le coton déjà à froid sans addition d'aucun autre produit, mais dans ce cas le bain ne s'épuise pas. On teint le mieux en bain bouillant additionné de carbonate de soude, de sulfure de sodium et de sel marin ou de sulfate de soude.

Le *Bordeaux métachrome R en pâte* appartient à la même série de colorants et donne une nuance Bordeaux.

L'*Indocyanine B* est un nouveau colorant bleu pour laine, que l'on emploie en bain neutre additionné d'acétate d'ammoniaque ou de sulfate d'ammoniaque, en teignant lentement à l'ébullition ; la teinture ainsi obtenue, se distingue par une solidité remarquable à la lumière, au décatissage et aux alcalis ; la matière colorante pénètre bien les tissus et résiste au frottement en sorte qu'on la recommande spécialement pour la teinture des étoffes de confection pour hommes, en nuances foncées.

L'indocyanine résistant bien à l'acide chromique peut aussi être employée en bain de bichromate et constitue un auxiliaire précieux pour le nuançage des colorants dits « métachrome ». Elle peut être aussi employée en bain neutre et concurremment aux extraits de bois avec lesquels on teint en bain neutre sur mordant de chrome.

Enfin, les fabricants recommandent encore leur nouveau colorant pour la teinture de la mi-laine et des tissus laine et soie.

On teint sur laine en bain additionné de 15 % d'acétate d'ammoniaque liquide (à 30 %) ou 5 % de sulfate d'ammoniaque cristallisé.

L'*Actien-Gesellschaft für Anilin-fabrikation* a introduit sous le nom de *Bleu naphtogène 2R* un nouveau colorant substantif qui fournit, par diazotation et copulation avec le β-naphtol, un bleu marine d'une grande solidité à la lumière et au lavage.

Les *Bleus solamine B et R* de la même maison, constituent aussi deux nouvelles matières colorantes substantives, destinées à la teinture du coton, du lin et des autres fibres végétales. Ces colorants, employés directement en bain additionné de sel de Glauber (ou de sel marin) et de carbonate de soude, fournissent sans traitement subséquent des nuances bleues d'une grande solidité à la lumière.

La série des *Noirs zambèze* a été complétée par l'introduction des marques V et 2G. Ces colorants sont, comme on le sait, diazotables et destinés à la teinture du coton, on les développe

(1) Voir *Moniteur Scientifique*, 1902, p. 255.

sur la fibre avec la toluylène-diamine. La marque V fournit un noir fleuri avec une nuance violet bleu ; en teinture directe, la nuance est plus verdâtre. Quant à la marque 2G, elle fournit un noir foncé tirant sur le vert ; la teinture avec cette dernière marque résiste un peu moins bien au lavage, les fabricants a recommandent, en première ligne, d'employer cette marque pour la teinture en pièces.

La *Manufacture Lyonnaise* présenté à sa clientèle des échantillons de nuances solides au foulon sur laine artificielle non carbonisée, obtenues avec le *Noir oxydiamine Ul*, mélangé au noir anthracène au chrome, au noir anthracène acide NS, au violet formyle 10B et au brun diamine M. Pour obtenir ces nuances, on teint dans un bain aussi court que possible renfermant outre les colorants 20 à 30 % de sulfate de soude calciné, on fait bouillir, on arrête la vapeur et on entre la marchandise. On teint pendant trois quarts d'heure sans chauffer, puis on porte au bouillon ; on ajoute 2 à 3 % d'acide sulfurique et on continue à teindre jusqu'à ce que le bain soit épuisé. On chrome ensuite avec 1 1/2 % de bichromate de potasse en faisant faiblement bouillir pendant 20 minutes pour les nuances noires et sans faire bouillir pour les nuances bleues et brunes.

Ce procédé convient particulièrement, d'après les fabricants, pour les sortes de laine renaissance, bouts et déchets de laine dont la teneur en coton est relativement faible.

Le *rouge anthracène au chrome A* constitue un nouveau colorant appartenant à la série des *couleurs anthracène acides*. Ce rouge donne des nuances unies et solides au frottement ; il possède une très bonne solidité au lavage et au foulon, qui est augmentée par une teinture en bain fortement acide et un bon traitement au bichromate.

On garnit le bain avec

10 % de sulfate de soude cristallisé
4 » d'acide sulfurique

et la quantité nécessaire de colorant ; on entre la laine à 40-50°, on chauffe à l'ébullition en 20 à 30 minutes et on la maintient pendant 1 heure avec les quantités correspondantes de bichromate de potasse ; on fait encore bouillir pendant trois quarts d'heure. Sur des bains très étendus il faut augmenter proportionnellement les quantités de bichromate.

Le *Bleu solide diamine CG* est une nouvelle marque qui complète la marque C [1] dont il a été question précédemment et qui ne se distingue de celle-ci que par une nuance un peu plus intense. Les fabricants en signalent l'excellente solidité à la lumière ainsi que le bon pouvoir égalisant. Dans la teinture de la mi-laine, de la mi-soie et de la soie, le bleu solide diamine CG, se comporte absolument comme la marque C.

La *Manufacture Lyonnaise de matières colorantes* a ajouté à la série de ses *couleurs immédiates* un nouveau produit qu'elle vend sous le nom de *bleu immédiat direct B* et qui présente un intérêt spécial pour toutes les branches de la teinture du coton. Ce bleu est un peu moins vif comme nuance que les marques C et CR, mais il est d'une application plus facile, car il donne en teinture directe et sans aucun traitement des bleus foncés d'aussi excellente solidité au lavage, à la lumière et aux acides que les nuances obtenues au moyen des marques C et CR.

En remontant avec une faible quantité de colorant basique on obtient une gamme complète de nuances bleues et on arrive ainsi à reproduire avantageusement les teintes foncées d'indigo. Le bleu immédiat direct B convient aussi très bien pour le piétage de teintes à la cuve ; on obtient ainsi avec des bains d'indigo relativement faibles des tons vifs et nourris d'un prix de revient très réduit, au dire des fabricants. En renvoyant le lecteur, que ce colorant peut intéresser, à la brochure publiée à son sujet par la *Manufacture Lyonnaise*, dans laquelle il trouvera tous les détails voulus, nous nous contenterons de relever la *teinture du coton en flottes*. On teint dans des barques ordinaires en bois, munies de rouleaux presseurs à la sortie ; on dispose les flottes sur des bâtons droits et on les traite pendant trois quarts d'heure à 1 heure dans le bain bouillant contenant environ 20 litres d'eau par kilogramme de coton à teindre. On emploie suivant la nuance :

Bleu immédiat direct B	6 à 16 %
Carbonate de soude calciné	2 »
Sulfure de sodium	8 à 20 »
Huile pour rouge turc	2 »
Sel marin	6 à 16 »

On entre le coton bien débouilli dans le bain bouillant et on donne une lisse au moins toutes les 5 minutes. Avant de lever on donne encore rapidement deux ou trois lisses, on exprime fortement le coton au moyen de rouleaux presseurs et immédiatement après, on le rince plusieurs fois. On doit éviter de laisser en tas le fil teint, sans l'avoir rincé. Les bains de teinture ne s'épuisant pas complètement il est recommandé de les conserver pour les utiliser de nouveau. Il n'est pas nécessaire, pour augmenter la solidité du bleu immédiat direct B, de donner un traite-

(1) *Moniteur Scientifique*, 1902, p. 256.

ment après teinture ; il suffit, après avoir bien rincé, de savonner à chaud avec addition d'un peu de carbonate de soude (environ 3 °/₀ de carbonate de soude et 3 °/₀ de savon), ce qui augmente en même temps la vivacité de la nuance. Le traitement au chrome-cuivre (1 1/2 °/₀ de bichromate de potasse, 1 1/2 de sulfate de cuivre, 3 °/₀ d'acide acétique) en bain chaud, avive également la nuance de ce colorant. On pourra donc appliquer ce traitement lorsqu'on désire éviter le savonnage. Pour le *remontage* les différentes marques de bleus méthylène nouveaux et de naphtindones conviennent tout particulièrement. On les emploie en bain froid avec addition de 5 °/₀ d'acide acétique, en ajoutant en deux fois la solution du colorant et chauffant finalement jusqu'à 50°.

Des carnets d'échantillons de la *Manufacture Lyonnaise de matières colorantes* montrent l'emploi des *Paraphosphines G et R* pour la teinture du cuir ainsi que celui des *Noirs pour cuir TB et TG*. Pour les *phosphines*, la dissolution se fait en délayant 2 parties de colorant dans 1 à 2 parties d'acide acétique à 30 °/₀ et un peu d'eau et en versant sur cette pâte, en remuant constamment, 600 parties d'eau bouillante. On teint de la façon habituelle pour les colorants basiques, soit à la brosse, soit au plongé, au tourniquet ou au turbulent ; à part l'acide acétique employé pour la dissolution, il n'est pas besoin d'autres additions. On peut utiliser les paraphosphines comme élément jaune dans la production de brun cuir, brun tabac foncé, chocolat, etc., en mélange avec divers bruns.

Quant aux *Noirs pour cuir TB et TG*, ils sont recommandés parce qu'ils n'exigent ni mordançage, ni traitement ultérieur des teintes, d'où il résulte, au dire des fabricants, une grande simplicité et rapidité du travail, une grande solidité du cuir et de la teinte, car la peau n'est mise en contact ni avec des sels de fer ou de cuivre, ni avec d'autres substances nuisibles, une grande régularité, enfin, dans les teintes obtenues car il n'existe pas de ces différences de concentration de colorant ou autres difficultés dont il doit être tenu compte dans la teinture au campêche.

La dissolution et l'emploi se font dans les mêmes conditions que pour les colorants précédents.

Enfin, nous signalerons encore aux spécialistes plusieurs carnets d'échantillons présentés à sa clientèle par la *Manufacture Lyonnaise des matières colorantes* et édités avec le soin qui caractérise toutes les publications de cette maison.

Un beau carnet d'échantillons nous montre toutes les nuances que l'on peut obtenir sur *tresses de paille et de bois* avec les divers colorants de la *Manufacture Lyonnaise* et spécialement avec les couleurs diamine.

Avant la teinture, on fait séjourner la *tresse de paille* dans l'eau bouillante pendant plusieurs heures, puis on teint au bouillon pendant 1 à 2 heures avec addition de 5 à 10 °/₀ d'acide acétique. Quant aux *tresses de bois*, on les fait tremper avant teinture dans de l'eau bouillante. Les colorants basiques et acides se teignent au bouillon pendant 1 à 2 heures, en bain additionné de 5 à 10 °/₀ d'acide acétique, les couleurs diamine avec 5 à 10 °/₀ de sulfate de soude calciné pour les nuances claires et moyennes et avec 20 °/₀ pour les nuances foncées. Pour des tresses serrées il est bon d'ajouter 1/2 à 1 °/₀ de carbonate de soude lorsqu'on emploie les couleurs diamine.

Un autre carnet nous montre des nuances variées *sur chapeaux de laine pour dames et fillettes* avec l'indication suivante pour le mode d'emploi : On désacidule les cloches dans un bain renfermant 2 °/₀ de cristaux de soude ; on entre à tiède et on chauffe au bouillon, puis on laisse séjourner dans ce bain pendant une demi à trois quarts d'heure sans chauffer ; on rince, puis on teint pendant 10 à 15 minutes à tiède sur un bain additionné de la quantité nécessaire de colorant (suivant les indications renfermées dans le carnet) ; on ajoute ensuite 8 °/₀ de sulfate de soude et 1 °/₀ d'acide sulfurique à 66° Bᵉ, on monte lentement au bouillon, puis on fait bouillir une demi à 1 heure ; si le bain n'est pas épuisé, on ajoute de nouveau 1 °/₀ d'acide sulfurique et on fait bouillir jusqu'à épuisement. On rince ; pour corriger la nuance, on rafraîchit le bain avant d'ajouter de nouveau du colorant.

Enfin, nous signalerons encore une belle carte renfermant toute une série de *teintes sur laine en bourre pour mélanges*. Les fabricants se sont bornés à présenter de simples mélanges avec de la laine blanche parce qu'ils permettent mieux que les mélanges, avec de la laine de couleur, de se rendre compte de la valeur de chaque colorant en particulier. Les échantillons et les indications s'appliquent aussi bien à la teinture de la laine en bourre que de la laine peignée, et les fabricants profitent de l'occasion pour recommander tout particulièrement à leur clientèle l'emploi des *Noirs anthracène au chrome* qui, par suite, disent-ils, de leur excellente solidité et de leur bon unisson, trouvent une application très considérable dans la teinture de la laine en bourre et de la laine peignée.

Les *Farbenfabriken vormals Friedrich Bayer et C°* ont introduit sous le nom de *Rouge métanile 3B et 3B extra* un nouveau colorant acide rouge ; la marque 3B fournit sur laine une nuance à peu près semblable à celle de la crocéine brillante 3B, elle égalise bien. Les teintures sur soie avec le rouge métanile se distinguent par une solidité remarquable au lavage, mais ce

colorant est particulièrement intéressant pour la teinture du papier. Il a en effet pour le papier une affinité extrêmement grande, qui approche de celle de l'auramine et dépasse sensiblement celle de la crocéine brillante 3B. Même avec des teintures à 4 à 5 %, les bains s'épuisent complètement.

Le *Bleu solide benzo R* complète la série des « bleus benzo » dont il possède les qualités ; c'est un bleu tirant sur le rouge, qui présente de l'intérêt pour la teinture du coton, spécialement pour les articles demandant la solidité à la lumière. Ce bleu fournit des nuances utilisables sur mi-soie, mais il est moins recommandé pour la teinture de la mi-laine, car il teint la laine en nuance plus rouge que le coton. On emploie le bleu solide benzo R en bain additionné de sel de Glauber et de carbonate de soude.

Le *Bleu sulfone acide G* est d'une nuance plus verdâtre que les anciennes marques du bleu sulfone acide, mais les propriétés de ce colorant sont les mêmes, et il se distingue en outre par une très bonne solidité à la lumière. Il est spécialement recommandé pour la teinture de la laine en pièce. On teint en bain additionné de 20 % de sel de Glauber et 5 % d'acétate d'ammoniaque en entrant à 40° et montant peu à peu à l'ébullition, en ajoutant également peu à peu de l'acide acétique.

Les *Noirs sulfone-cyanine B* et 2B, destinés au même emploi et se distinguant aussi par une grande solidité à la lumière, fournissent des nuances noir bleu brillantes et foncées ; ils seront avantageusement employés pour rendre plus foncée la nuance des autres colorants sulfone cyanine ; on teint avec ces produits de la même manière qu'avec le colorant précédent.

L'*Alizarine irisol R en poudre* ou *en pâte* est une nouvelle matière colorante pour laine, que l'on emploie en bain additionné de sel de Glauber et d'acide sulfurique et qui fournit une nuance violette, tirant sur le bleu ; elle possède la solidité des couleurs d'alizarine et se distingue par une très bonne résistance à l'action de la lumière et un bon pouvoir égalisant.

Les *Verts solides alcalins B et G* des *Farbenfabriken vormals Friedr-Bayer et C°* sont deux nouvelles marques de colorants pour laine. On les emploie en bain additionné de sel de Glauber et d'acide sulfurique. Les nuances obteuues avec ces nouvelles matières colorantes sont vives et caractérisées par une excellente résistance envers les alcalis. Leur résistance envers le chrome permet également de les employer pour la teinture du mordant de chrome ou le passage en chromate après teinture ; cette propriété permet d'utiliser ces colorants pour nuancer les couleurs au chrome. Les échantillons, teints au bouillon pendant 1 heure avec 3 % de colorant en bain additionné de 20 % de sel de Glauber et 5 % d'acide sulfurique, donnent des nuances vertes toutes très nourries, la marque B légèrement bleuâtre et la marque G légèrement jaunâtre.

Une carte d'échantillons des *Farbwerke Höchst* nous montre les jolies nuances gris vert que l'on peut obtenir avec le *Gris d'alizarine à l'acide G breveté*, sur peigné et drap de cheviot. Cette matière colorante se distingue par une bonne solidité à la lumière en teinture chromée ou non. On teint en bain additionné de 20 % de sulfate de soude et 5 % d'acide acétique ; on entre à 50°, on porte peu à peu à l'ébullition que l'on maintient pendant 1 heure. Pour les nuances foncées, on ajoute au besoin, dans le but d'améliorer le tirage du bain, 2 à 4 % d'acide acétique ou 1 à 2 % d'acide sulfurique, et on fait bouillir encore 20 minutes. Ensuite on traite au chrome dans le même bain pendant une demi-heure à 1 heure au bouillon Les teintures non chromées supportent bien un foulon moyen et les teintures chromées n'importe quel genre de foulon. Le gris d'alizarine peut être combiné avec d'autres colorants qui se comportent pareillement et peut aussi être appliqué avantageusement comme nuanceur bleu, solide à la lumière, de teintures sur pièces, pour lesquelles la solidité au foulon n'est pas de rigueur.

Un autre carnet nous montre les *couleurs solides au foulon sur peigné teint en cannettes*, à l'occasion desquelles les fabricants font observer que, malgré le grand intérêt que mérite la teinture de couleurs solides sur du filé de laine sur cannettes, en considération de ce qu'elle permet d'employer sur une plus grande échelle des filés fins, simples, qui ne peuvent être teints en écheveaux, ce genre de teinture n'a cependant pas encore réussi à se propager d'une manière générale, à l'opposition de la teinture de coton sur cannettes qui est déjà très en vogue. La raison en doit être, à part la question des appareils, que l'on n'avait pas toujours des colorants appropriés à sa disposition. Les colorants applicables à la teinture sur cannettes doivent avant tout être très solubles et bien unir. Les couleurs au chrome et les couleurs d'alizarine à l'acide des *Farbwercke Höchst* répondent à ces exigences et permettent de produire sans difficultés, d'après les fabricants, toutes les nuances courantes en grand teint sur laine.

Les *noirs polyphényle GI et RI* sont deux nouveaux noirs directs de la *Fabrique de couleurs d'aniline et d'extraits ci-devant Jean-Rod. Geigy*, que l'on emploie en bain bouillant additionné de 10 à 20 grammes de sulfate de soude par litre. Ces deux marques donnent, d'après les fabricants, d'excellents résultats non seulement pour tous les emplois en teinture du coton. mais aussi spécialement sur mi-laine. En teignant des pièces mi-laine à environ 90° avec l'un ou l'autre de ces noirs on obtient des deux côtés la même nuance ; à une température moins élevée, par contre, la laine n'est colorée que très peu ; les noirs sont solides aux alcalis, ils résistent entièrement aux acides et se recommandent aussi pour leur bonne solubilité.

Nom commercial	Fabricant	Aspect du produit	Solution aqueuse	Solution aqueuse additionnée d'acide chlorhydrique	de lessive de soude	de carbonate de soude	Solution dans l'acide sulfurique concentré
Bordeaux metachrome R	Aktiengegesellschaft für Anilinfabrikation	En pâte, peu soluble à froid	Peu soluble à froid	Précipite complètement	Violet rouge, précipite complètement	Brun	Violet bleu
Orange metachrome R	»	En pâte, peu soluble à froid	»	»	Rougit et précipite	»	Orange
Rouge solide au chrome R	»	Poudre rouge brun	Rouge jaune	Vire au violet, puis précipite	Pas de changement	Vire au violet	Violet bleu
G	»	Rouge	»	Brunit, puis précipite	Jaunit légèrement	Pas de changement	Violet rouge
B	»	Brune	Rouge	Violet, puis précipite	Pas de changement	Violette très légèrement, puis précipite	Violet bleu
Indocyanine B	»	Noire	Bleu	Violet, puis léger précipité	Violet rouge, puis léger précipité	Pas de changement, puis léger précipité	Vert jaune
Bleu naphtogène RR	»	Noire	Violet bleu	Bleuit et précipite	Précipite	Pas de changement	Vert grisâtre
Bleu solamine B	»	»	Bleu violet	Bleuit et précipite	Bleuit et précipite	Pas de changement	Bleu verdâtre
Noir Zambèze V	»	»	Vert gris	Violette, puis précipite	Bleuit très légèrement	Pas de changement	Violet bleu
2 G	»	Gris noir	Vert	Bleu, puis précipite	Pas de changement	»	Violet brun sale
Brun au soufre 2G	»	Poudre brune	Brun	Précipite	Précipite	Précipite	Brun, dégagement d'hydrogène sulfuré
Para-phosphine G	Manufacture Lyonnaise de matières colorantes	Brun rouge	Jaune	Brunit légèrement	Jaunit et précipite	Jaunit et précipite	Jaune
R	»	Brune	Jaune brun	Pas de changement	»	»	Jaune brun
Rouge Anthracène au chrome A	»	»	Brun	Devient plus clair	Rougit	Rougit	Brun jaune
Bleu immédiat B	»	Poudre bleuâtre	Bleu	Violet rouge puis précipite	Pas de changement, puis précipite	Pas de changement, puis précipite	Bleu
Bleu solide diamine 6 G	»	Noire	Violet bleu	Bleuit légèrement	Pas de changement	Bleuit légèrement	Bleu verdâtre
Noir Oxydiamine VJ	»	Noire	Peu soluble brun	Violette légèrement	Violette légèrement	Pas de changement	Bleu verdâtre
Noir pour cuir TG	»	Poudre noire	Brun	Fonce	Se décolore puis précipite	Se décolore puis précipite	Brun vert violet
TB	»	»	Violet brun	Pas de changement	Violet, puis précipite	Jaune, puis précipite	»
Rose Benzo solide 2 BL	Farbenfabriken vormals Friedr. Bayer et C°	Brun rouge	Rouge	Violet	Jaunit très légèrement puis léger précipité	Jaunit très légèrement puis léger précipité	Violet bleu
Noir Pluton L extra	»	Noire	Violet bleu	Pas de changement	Rougit	Pas de changement	Bleu gris
Noir sulfone Cyamine B	»	»	Violet rouge	Vert	Pas de changement, puis précipite	»	Violet bleu

MISTELLES ET VINS DE LIQUEUR
LEURS CARACTÈRES SPÉCIFIQUES. — LEURS ANALYSES

Par **M. Cari-Mantrand.**

Le nouveau régime douanier édicté par la circulaire n° 3231 du 20 mars 1902, concernant l'importation en France des mistelles ou moûts de raisins frais mûtés à l'alcool venant de l'étranger, soumet ces produits à une nouvelle taxe. Elle spécifie en outre que les laboratoires de l'administration seront appelés *à différencier les mistelles des vins de liqueur proprement dits.*

J'ignore quelles sont les dispositions prises à cet égard par l'honorable Directeur du service scientifique des douanes pour sauvegarder les intérêts du trésor et ceux non moins intéressants des contribuables, mais il me semble que cette question est loin d'être élucidée. La discussion qui s'est élevée à ce sujet à la Chambre lors de la promulgation de la présente loi (séance de la Chambre du 15 décembre 1901) nous montre qu'il n'existe pas de méthode analytique certaine pour différencier les mistelles ou moûts de raisins frais mûtés à l'alcool des vins mûtés venant de l'étranger. C'est aussi l'avis du Comité consultatif des arts et manufactures.

La nouvelle législation s'est donc contentée, à défaut, de prendre en charge à leur entrée en France les mistelles et vins de liqueur d'après *leur richesse alcoolique et leur degré densimétrique sur leur moût privé d'alcool*, de la façon suivante :

1° Droit de l'alcool sur la quantité d'alcool contenu dans le mélange.

2° Droits des moûts de vendange marquant 12° ou de 12°,1 à 20°,9 sur le jus ou moût, le degré Baumé devant être établi après élimination de l'alcool.

Les importateurs devront déclarer le volume total du liquide, le degré alcoolique et le nombre de litres d'alcool pur contenu dans la mistelle, le degré Baumé et la densité du moût privé de son alcool, la quantité exprimée en litres ou en hectolitres.

Deux cas peuvent se présenter :

Le moût privé d'alcool marque 12° Baumé

Alcool, 12 litres. Poids, 9,54 kil., à la densité de 0,795 à 70 francs l'hectolitre	8 fr. 40
Moût, 88 litres, soit, 95,92 kil., à la densité de 1,09 à 12 francs les 100 kilogrammes. .	11 fr. 46
	19 fr. 86

Le moût privé d'alcool marque 15° Baumé

Alcool, 12 litres. Poids, 9,54 kil., à la densité de 0,795 à 70 francs l'hectolitre	8 fr. 40
Moût, 88 litres, soit, 97,68 kil., à la densité de 1,11 à 35 francs les 100 kilogrammes. .	34 fr. 20
	42 fr. 60

On le voit, ce mode de tarification est tout à fait arbitraire en temps que distinction d'espèces. Il n'implique de la part du législateur qu'un moyen de contrôle empirique de ranger ces produits dans l'une ou l'autre catégorie suivant qu'à richesse alcoolique égale, le degré aréométrique du moût privé d'alcool est inférieur ou supérieur à 12°,1 Baumé.

Cette nouvelle loi a suscité d'énergiques réclamations de la part des négociants importateurs habitués qu'ils étaient à faire accepter leurs moûts comme vins de liqueur au tarif de 12 francs et ce 12° d'alcool sur 12° de liqueur.

Laissant de côté la partie fiscale que je ne saurais discuter ici, il m'a paru intéressant de rechercher si réellement, ainsi que l'affirme le Comité consultatif des arts et manufactures, il n'existe pas de méthode pour discerner les moûts mûtés à l'alcool des vins de liqueur proprement dits. Avant d'entrer dans le vif de la question, considérons la définition scientifique du vin de liqueur et son mode de fabrication.

Les vins de liqueur sont des vins alcooliques et sucrés dans lesquels la fermentation du sucre s'est arrêtée spontanément par suite de la forte proportion d'alcool qui s'est formée, ou dans lesquels on arrête la fermentation par une addition suffisante d'alcool. Ces vins sont importés des pays méridionaux, Sicile, Espagne, Grèce, îles Madère.

Leur richesse alcoolique varie de 16 à 20°. Ces vins se conservent d'eux-mêmes en vertu des propriétés antiseptiques de l'alcool.

Préparation. — Pour obtenir l'évaporation d'une partie de l'eau contenue dans les raisins tantôt on les laisse sur le cep longtemps après leur maturité, après avoir cassé ou tordu la queue du raisin, si l'on peut, jusqu'au delà des premières gelées, tantôt on les coupe et on les laisse sécher à terre ; tantôt enfin on les porte avec toutes les précautions possibles sur des claies de paille ou dans des étuves, ou on les suspend la queue en bas. Il s'agit d'amener le moût à 20°

glucométriques en moyenne, car alors aussitôt que la fermentation a formé un vin titrant 16° à 18° d'alcool elle s'arrête spontanément et le sucre en excès demeure indécomposé. Quand la dessiccation est suffisante ; s'il s'agit d'un vin de liqueur blanc on porte les raisins au pressoir avec ou sans égrappage préalable. On fait couler le moût légèrement sirupeux dans un tonneau et alors la fermentation commence. On l'interrompt aussitôt qu'apparaissent des bulles d'acide carbonique ; on enlève l'écume, on soutire et on entonne dans un fût à la partie supérieure duquel est laissée une fissure pour l'échappement des gaz de la fermentation lente qui continue ; s'il s'agit de vin de liqueur rouge on laisse macérer et fermenter les raisins demi secs dans un tonneau pendant 24 heures avant de les porter au pressoir.

Quand on ne peut obtenir aisément la dessiccation partielle du raisin on presse une partie de ces raisins normalement mûrs et on concentre le moût dans une chaudière jusqu'à marquer 30° glucométriques, puis on mélange ce jus concentré avec du moût naturel de façon à obtenir un titre moyen de 20° glucométriques. Le mélange ainsi composé est traité comme ci-dessus, le résultat est ce qu'on nomme un vin cuit. C'est par ce procédé que doivent se fabriquer les vins de Malaga, Frontignan, Muscat, Marsala, Grenache, Tockay (V. Cambon).

Nous nous trouvons donc en présence de vins ayant subi un commencement de fermentation et dans lesquels l'analyse décèlera la présence de certains éléments constitutifs du vin, notamment la glycérine et l'acide succinique.

Mistelles et moûts de vendange alcoolisés. — De l'espagnol : mistela, vin doux. On en distingue deux sortes : la rouge et la blanche obtenues à l'aide de cépage appropriés. Provenance : Espagne, Algérie, Tunisie et Levant.

Ce sont des moûts de raisins frais n'ayant subi aucun commencement de fermentation et mûtés immédiatement après le foulage et le pressurage à l'alcool ou à l'acide sulfureux.

La mistelle rouge ne doit sa coloration qu'au séjour prolongé de l'alcool sur le marc. Celles provenant d'Espagne et de Tunisie sont recherchées à cause de leur finesse et de leur arôme. Celles d'Algérie sont de beaucoup les plus abondantes sur le marché parce qu'elles entrent en franchise de droits. Par contre elles manquent de finesse, de bouquet, elles sont neutres. Leur prix très bas actuellement oscille entre 18 et 22 francs. Elles titrent 15° d'alcool et leur densité apparente (degré de liqueur) varie de 8 à 11° Baumé.

Les mistelles blanches et rosées dérougies au noir entrent dans la préparation des vermouths et de quelques apéritifs blancs et même dans certains vins blancs secs que l'on veut adoucir. Les rouges servent de base aux préparations désignées sous le nom d'amers et autres apéritifs analogues dont la nomenclature est si nombreuse.

Elles ne sont donc pas consommées en nature, ce qui doit les distinguer des Samos et des muscats de Tunisie et d'Espagne.

Certaines mistelles d'Algérie contractent à la longue, pour une cause encore inconnue, une odeur particulière, aromatique, qui a beaucoup d'analogie avec le parfum des cassis.

J'ai constaté que cette odeur inhérente à la présence de la matière colorante du raisin, s'éliminait sous l'influence d'une oxydation ménagée. En outre la matière colorante des mistelles rouges se ternit en passant à la teinte violacée. Ce phénomène s'explique par le manque d'acidité du moût. On remédie à ce défaut en ajoutant à la mistelle de 40 à 50 grammes par hectolitre d'acide citrique. La couleur rubis primitive reparaît souvent avec plus d'intensité. Sous aucun prétexte on ne doit aviver la couleur par l'adjonction d'acide sulfurique ou même d'acide phosphorique.

Les mistelles de Samos, celles qui nous occupent actuellement, sont les plus recherchées à cause de leur arôme. Leur couleur varie du jaune ambré au jaune clair. Jusqu'à présent elles étaient admises au tarif des vins de liqueur (12 francs par hectolitre) au titre de 12°/12°. Remontées à l'aide de 3/6 neutres du Nord à 15° d'alcool elles sont consommées en nature. Ce qui dans une certaine mesure devrait les faire considérer comme vins de liqueur.

La caractéristique du moût de raisins frais mûtés est donc l'absence complète de fermentation. Sa richesse alcoolique est artificielle et sa proportion de sucre réducteur souvent considérable par rapport à la faiblesse des autres éléments ainsi que nous l'indiquera l'analyse.

Analyse des vins doux et des vins de liqueur. — On détermine pour chaque espèce : l'alcool, l'acidité, l'extrait sec, les sucres, les cendres, le plâtre. L'examen de la matière colorante et les antiseptiques. On procède généralement comme pour l'analyse des vins courants.

Extrait sec. — Par évaporation au bain-marie d'eau bouillante de 20 centilitres de mistelle diluée au 1/5 pendant 6 heures dans une capsule en platine à fond plat de 5,5 c. de diamètre.

Nature des sucres. — On décolore pour ces différents essais 100 centilitres de mistelle à l'aide du sous acétate de plomb. On complète à 200 centilitres avec de l'eau et l'on filtre. Sur le liquide filtré on dosera :

1° Les sucres réducteurs ; 2° la saccharose ; 3° le glucose ou sucre d'amidon.

1° *Sucres réducteurs.* — Verser 50 centilitres du vin décoloré dans un ballon jaugé de

1 litre. Compléter au trait avec de l'eau ordinaire. Agiter et filtrer. Remplir une burette graduée avec le liquide clair et y doser les matières réductrices — que l'on exprime en glucose — sur 10 centilitres de liqueur de Fehling.

Supposons que pour décolorer 10 centilitres de liqueur de Fehling équivalente à P grammes de glucose il ait fallu N c. c. de liqueur sucrée. La proportion par litre sera donnée par la formule :

$$\frac{1\,000 \times P}{N}$$

Soit A ce poids.

2° *Dosage de la saccharose.* — Dans le cas où pour remonter le degré densimétrique du moût on aurait ajouté de la saccharose ou sucre de canne, on procède à l'essai suivant :

Prendre 50 centilitres de vin préalablement décoloré, les verser dans un ballon d'environ 100 centilitres, y ajouter 5 centilitres d'acide chrorhydrique pur et chauffer au bain-marie à 60° pendant 10 minutes. On transvase après refroidissement dans le ballon jaugé de 1 litre, on sature l'acide par quelques grammes de carbonate de soude ,on complète au litre avec de l'eau. On filtre. On dose le glucose comme précédemment sur 10 centimètres cubes de liqueur de Fehling. Si le poids des matières réductrices obtenu au premier essai est inférieur à celui-ci, cela démontre la présence du sucre de canne. Comme 95 de saccharose donnent 100 grammes de sucre réducteur, la proportion de saccharose ou sucre cristallisable contenu par litre de ce vin est donnée par la formule :

$$\text{Saccharose} = (B - A)\ x\ 0{,}95.$$

Si l'on a constaté l'absence de la saccharose on pourra procéder à la recherche du glucose ou sucre d'amidon ajouté dans le même but que le sucre de canne.

3° *Dosage du glucose.* — A cet effet on chauffe au bain-marie 50 centimètres cube du vin décoloré placés dans un ballon de 100 centimètres cubes de capacité avec 5 centimètres cubes d'acide chlorhydrique pur et l'on maintient la température à 95°-100° pendant 3 heures. On ferme le ballon par un bouchon percé d'un trou dans lequel pénètre un long tube de verre destiné à prévenir l'évaporation du liquide. Au bout de ce temps on retire le ballon du feu, on le laisse refroidir, et on transvase dans le ballon de 1 litre que l'on complète après avoir préalablement saturé l'acide par le carbonate de soude. On filtre et on dose la proportion de matières réductrices par la liqueur de Fehling sur 10 centimètres cubes, sachant que 90 de dextrine donnent 100 grammes de matières réductrices :

Au cas où l'on aurait quelque doute sur la présence du glucose on devra toujours contrôler les résultats obtenus par l'examen saccharimétrique. (Je renvoie à ce sujet le lecteur à l'excellent traité de M. Ch. Girard sur la falsification des denrées alimentaires où ces méthodes sont exposées avec soin.)

Analyse de mouts mutés a l'alcool. — Mistelle rosée Algérie décolorée au noir

Poids spécifique	1 075 à 15° de temp.
Alcool °/₀ en volume	15°,8
Alcool °/₀ calculé sur la richesse du moût	11°,06
Acidité totale exprimée en acide sulfurique	2,15 gr. °/₀
Extrait sec à 100°	193,60 » »
Cendres	3,10 » »
Alcalinité des cendres en carbonate de potasse	— » »
Sucre réducteur	177,20 » »
Sulfate de potasse	1,10 » »
Acide sulfureux total	0,144 » »
Déviation polarimétrique	= — 33° sous 200 millim.

Mistelle rouge Algérie

Poids spécifique	1 086
Alcool °/₀ en volume	15°,0
Alcool °/₀ calculé sur la richesse du moût	15°,8
Acidité totale exprimée en acide sulfurique	2,57 gr. °/₀
Extrait sec à 100°	262,50 » »
Cendres	4,80 » »
Alcalinité des cendres en carbonate de potasse	1,65 » »
Sucre réducteur	253,00 » »
Sulfate de potasse	1,44 » »
Acide sulfureux total	néant.
Déviation polarimétrique	= — 46° sous 200 millim.

Samos origine

Poids spécifique	1 084
Alcool °/₀ en volume	12°
Alcool °/₀ calculé sur la richesse du moût	15°,8
Acidité totale exprimée en acide sulfurique	2,08 gr. °/₀
Extrait sec à 100°	252,50 » »
Cendres	2,70 » »
Alcalinité des cendres en carbonate de potasse	1,10 » »
Sucre réducteur	247,00 » »
Sulfate de potasse	— 1,00 » »
Acide sulfureux total	0,050 » »
Déviation polarimétrique	= — 46° sous 200 millim.

J'ai choisi ces trois analyses au hasard de mon cahier de laboratoire. J'aurais pu en inscrire de nouvelles, mais ces produits varient peu dans leur composition.

L'acidité totale est faible si on la compare à celle des vins courants qui varie de 4 à 5 grammes par litre en moyenne et le poids de l'extrait sec, déduction faite du sucre, est également inférieur à celui des vins proprement dits.

Donc le manque d'acidité et la faiblesse du poids de l'extrait sec sont l'indice de moûts de vendange mûtés à l'alcool. Ainsi que je l'ai constaté au cours de mes recherches cette différence dans l'ensemble des éléments constitutifs est encore plus frappante si l'on pratique l'analyse sur ces moûts privés d'alcool c'est-à-dire sur le résidu de la distillation, ramené au volume primitif, ensemencé de levure de bière et mis en fermentation. Lorsque cette opération sera terminée au bout de 48 heures [1] on procèdera à une analyse similaire. Dans le cas de moûts de vendange n'ayant pas subi la fermentation, de mistelles, par conséquent, on n'obtiendra qu'un liquide alcoolique privé en grande partie des éléments constitutifs du vin et notamment de l'extrait.

Des considérations qui précèdent j'estime qu'il serait possible à l'expert chargé de la délicate mission de se prononcer sur la validité d'une contre analyse de la douane de conclure en connaissance de cause.

En tous cas puisque malheureusement il n'existe pas de méthode absolue de garantie pour discerner un vin de liqueur authentique d'un moût concentré et mûté à l'alcool — notamment les vins dits de Samos et similaires — ce système me paraît plus rationnel que celui basé sur la simple détermination de la richesse alcoolique d'un vin à l'appareil Salleron et de son moût privé d'alcool à l'aide de l'aréomètre de Baumé.

Beaucoup de gens penseront avec juste raison que cette façon de procéder est par trop rudimentaire.

M. Cari Mantrand.

P. S. — *Remarque.* Je n'ai pas cru devoir mentionner dans cette courte notice et établir de comparaison entre les mistelles et vins de liqueur exotiques et les concentrés marseillanais [2] qui, au dire de leurs auteurs, devaient concurrencer les vins de Samos au point d'en supprimer l'emploi !

Ces moûts de raisins mûtés à l'alcool ont été préalablement désacidifiés par du carbonate de potasse (ou même de soude) et ont contracté de ce fait par la cuisson une odeur empyreumatique désagréable.

Ils renferment donc une quantité de cendres anormales.

Voici l'analyse d'un de ces produits réputés parmi les meilleurs :

Degré de liqueur	12° Bé
Alcool °/₀ en volume	15°
Acidité totale exprimée en acide sulfurique	2,2 gr. °/₀
Sucre réducteur	234 » »
Cendres potassiques	9,2 » »
Plâtre	— 1,00 » »
Extrait sec à 100°	260,75 » »

Leur emploi est de plus en plus restreint et après quelques tentatives infructueuses le commerce en est revenu sagement aux mistelles de Grèce et d'Asie-Mineure.

Cette, le 1er juin 1902.

(1) A moins que le vin n'ait reçu avant son départ une dose préventive d'un antiferment tels que : fluorures alcalins, benzoate de soude. L'acide sulfureux n'est guère employé pour assurer le mutage des vins de Samos.

(2) De la ville de Marseilhan (Hérault).

FERMENTATIONS

Observations sur le maltage.

Par **M. Luff.**

(*Zeitsch. für gesammte Brauwesen*, 1901, p. 365.)

Dès que l'orge est au germoir, commence un phénomène important : l'évaporation. Les couches, après un ou deux jours, se dessèchent superficiellement et perdent 2 à 3 % d'eau, comme il a été dit dans un mémoire précédent. L'hypothèse habituelle est qu'en mettant l'orge décuvée en couches épaisses, cette dessiccation est retardée et que l'absorption d'eau complémentaire devient plus grande. Pour éclaircir ce point, deux lots d'une même orge sont mis au germoir, à la même température, l'une en couche de 60 centimètres, l'autre en couche de 25 centimètres.

La hauteur de 60 centimètres est réduite au second jour de la trempe, à 25 centimètres ; était de 88 heures et répondait à 42,5 % d'eau. La seconde couche, mise tout d'abord à 25 centimètres, avait 84 heures de trempe et une humidité de 42,3 %. L'orge pique après 40 heures, pour la première couche, 30 pour la seconde et après 40 heures les chiffres d'humidité étaient respectivement 45 % et 45,2 %. L'humidité monte ensuite lentement à 46,3 % et 46 %.

Aucun arrosage n'est fait ; ainsi, la hauteur initiale des couches n'a eu aucune influence sur la teneur en eau de l'orge, c'est-à-dire sur l'absorption d'eau complémentaire, mais la couche décuvée peu épaisse pique plus tôt, et montre une élévation de température un peu plus grande. La perte de matière sèche au maltage n'a pu être déterminée que pour la couche peu épaisse :

Perte totale	14,8 %
Germes	6 »
Perte gazeuse	8,8 »

Le piquage commence à peu près en même temps que la dessiccation, et la température de la couche est déjà un peu supérieure à celle du germoir, par suite du commencement de la respiration, mais la température n'est pas uniforme et les parties supérieures et inférieures sont ordinairement moins chaudes. Il en résulte que l'air saturé d'humidité de la couche condense une partie de sa vapeur d'eau à la surface et au bas, d'où la sueur des grains. Cette sueur ne se montre pas de fait à la surface qui paraît desséchée, mais un peu en dessous, et elle provient nen seulement des couches d'orge encore humides, mais aussi de la vapeur d'eau formée par la respiration ; 1 gramme d'amidon brulé donne 0,56 gr. d'eau.

La sueur en gouttelettes peut être réabsorbée par les radicelles et, par conséquent, non seulement elle entretient, mais elle augmente l'humidité de la couche. Les tableaux suivants montrent que l'humidité augmente constamment.

	Température du germoir				
	5°	9°	12°,5	13°	15°
Humidité au décuvage	40,5	42,7	42,5	42,3	44,9
Après 1 jour	42,6	44,7	45,0	44,5	45,9
» 2 »	»	»	»	45,2	46,6
» 3 »	43,1	»	45,3	45,4	»
» 4 »	43,2	44,8	45,7	»	»
» 5 »	42,8	»	»	»	46,6
» 6 »	»	»	»	»	46,8
» 7 »	»	»	»	45,4	46,5
» 8 »	43,6	45,0	»	46,1	46,3
» 9 »	»	»	46	»	»
» 10 »	»	»	46,3	46,0	»

Malgré cela, il y a une certaine évaporation d'eau croissante avec la température ; si l'on détermine l'humidité au moment de la dessiccation et que l'on connaisse la perte de matière sèche par respiration % de matière sèche, et que l'on admette qu'il n'y a pas d'évaporation d'eau, on peut calculer l'humidité au moment où le malt vert est prêt. La différence entre les nombres ainsi calculés et ceux que fournit le dosage direct donne la vaporisation.

Respiration %	Humidité Dessication	Malt prêt Calculé	Malt prêt Trouvé	Durée de germination	Température du germoir	Evaporation d'eau
6	43,0	45,6	43,7	12 jours	5°	1,9 %
5,8	44,7	47,0	45,0	10 »	9°	2,0 »
9	45,3	49,1	46,3	9 1/2	12°,5	2,8 »

S'il est exact que la sueur contribue à maintenir l'humidité de la couche, une couche qui a été trempée d'une manière insuffisante et qui cesse bientôt de suer, doit perdre rapidement de l'humidité.

On prend une couche ayant 52 heures de trempe, huit jours et demi de germoir, celui-ci ayant une température de 10,5° et qui cesse de suer après le quatrième jour :

Au décuvage	40,8 °/₀ eau
Piquage	42,2 »
Malt vert prêt	41,3 »

Comme la respiration répond à 8 °/₀, l'humidité du malt vert, calculée comme ci-dessus, devrait être 46,3, il y a donc eu évaporation de 5 °/₀ d'eau.

L'évaporation d'eau au germoir mérite notre attention ; c'est elle qui règle entièrement le sort du malt et tous les efforts du malteur doivent tendre à conserver une humidité normale ; à ce point de vue, la pratique d'arroser la surface du germoir avant chaque pelletage peut être utile.

Conditions d'humidité dans les appareils pneumatiques

Pour les tambours, les recherches de Bleisch (*Zeitsch. für ges. Brauw.*, 1899, p. 365) et celle de Pfahler et Nauck (même journal, 1900, p. 155) sont, en résumé, les suivantes :

	Humidité d'après Bleisch	Humidité d'après Pfahler et Nauck
Après 1 jour	»	45,6
» 2 »	47,1	48,0
» 3 »	47,2	46,5
» 4 »	45,2 arrosage	46,4
» 5 »	44,5	46,8
» 6 »	43,3	46,8
» 7 »	44,2	45,7
» 8 »	44,5	45,5
» 9 »	»	44,4

Ceci montre qu'au tambour, l'humidité diminue constamment, malgré un arrosage, c'est-à-dire qu'à ce point de vue, la marche normale du tambour se rapproche d'une marche anormale au germoir. Comme origine de cette marche singulière, on peut indiquer ce fait que la sueur ne se produit pas dans le tambour.

L'air qui entre dans l'appareil s'échauffe en traversant l'orge et quoi qu'il soit saturé à l'entrée, il entraîne de la vapeur d'eau empruntée à l'orge. Il en résulte que les couches supérieures ne subissent aucun refroidissement et que la sueur ne peut avoir lieu. L'évaporation acquiert ainsi dans le tambour une importance qu'on observe rarement au germoir.

En admettant une combustion de 9 °/₀, l'évaporation d'eau est de 6,4 °/₀ d'après Bleisch, et de 7,3 °/₀ d'après Pfahler et Nauck.

Pour diminuer cette évaporation si considérable, on sursature l'air d'humidité pour les tambours, mais cela n'empêche pas que les inégalités puissent se produire au point de vue de l'humidité dans les diverses couches de malt vert. On doit, en outre, tendre à une trempe très forte et ensuite laisser les radicelles très minces du malt de tambour manquer d'eau.

Il n'était pas inutile d'appeler l'attention sur cette particularité du malt de tambour, au moment où l'on vante beaucoup les avantages économiques de ces appareils.

Pour les cases, la marche est toute différente, la couche supérieure peut se refroidir au contact de l'air du germoir, et la sueur peut se produire.

On peut, dès l'or, s'attendre à trouver dans les cases la même marche qu'au germoir. C'est, en effet, ce que montrent les résultats suivants :

Cases pneumatiques

Décuvage	42,7 °/₀ eau
1 jour	43,2 »
3 »	43,9 »
5 »	48,0 »
6 »	47,1 »
7 »	48,5 »
8 »	48,5 »
Fanage après 9 heures	46,3 »

En admettant une perte de 9 °/₀ par combustion, la teneur en eau serait de 47,1 °/₀, s'il n'y avait aucune évaporation ; comme on trouve 48,5 °/₀, non seulement il n'y a pas eu évaporation, mais encore il s'est produit une fixation d'eau ; l'explication est simple, c'est que dans la couche en expérience on a pratiqué deux arrosages au quatrième et cinquième jour. Le second n'était peut-être pas tout à fait indispensable. Cependant, le malt terminé ne comptait pas sensiblement plus de hussards qu'un malt normal. En tout cas, il est visible que l'arrosage remplit ici son but et produit de tout autres résultats que dans le tambour.

Ces expériences ont été faites sur des cases Saladin.

L'arrosage des couches

Dans un travail précédent, l'auteur avait indiqué au malteur le moyen de déterminer la durée de trempe d'après les températures de l'eau et du germoir, de façon à rendre inutile le mouillage complémentaire par arrosage.

Cependant, il y a des circonstances où l'arrosage est nécessaire : couche dont le pelletage a été négligé et dont la sueur cesse ou trempe insuffisante pour des raisons de régularité de fabrication. Il y a lieu de considérer deux espèces d'arrosages :

1° L'arrosage des couches mouillées ; 2° l'arrosage à une période plus avancée.

On pense ordinairement que le premier seul est recommandable, parce qu'on augmente ainsi la trempe complémentaire, mais il faut réfléchir que c'est aussi le moment où il faut mesurer strictement l'arrosage et qu'il arrive souvent un nombre anormal de hussards.

Dans les deux premiers jours, la couche demande encore peu d'eau ; le piquage se produit même avec une trempe insuffisante. La sueur se manifeste dans ce cas, mais cesse habituellement au quatrième jour et c'est alors que beaucoup font de l'arrosage. L'effet de l'arrrosage se montre de suite ; une cruche suffit pour une couche moyenne, et si la dose d'eau n'est pas suffisante, il faut recommencer l'arrosage le jour suivant ; il ne paraît guère possible que dans ces conditions il y ait excès d'eau ; car 30 litres d'eau pour 30 quintaux, en admettant que les radicelles absorbent tout, ne représentent que 0,5 % d'eau absorbée en plus.

D'autres malteurs partent de cette observation qu'une couche commence à perdre sa sueur peu à peu du cinquième au sixième jour et arrosent un peu avant la prise. On obtient ainsi une bonne dissolution sans hussards trop abondants.

Les phénomènes oxydasiques de la levure.

Par **M. Grüs**.

(*Woch. fur Brauerei*, 1901, p. 310.)

La présence d'un enzyme oxydant dans la levure n'est jusqu'ici que soupçonnée, par suite surtout du dégagement de chaleur observé par Effront quand on fait passer un courant d'air sur de la levure pressée. Effront, a observé en outre une absorption d'oxygène par la levure dans ces conditions.

Le bleuissement de la levure abandonné à elle-même au contact de l'air indiquer aussi la présence d'une oxydase, et il en est de même pour la coloration brune de plus en plus foncée subie par la levure, à l'air, en présence d'une solution alcaline.

Tolomei (*Real. Acad. Lincei*, 1896) a signalé l'isolement d'une oxydase de la levure, en cultivant les saccharoses, les ellepsoïdens du vin dans du moût de vin concentré, puis en séchant à l'air la levure produite. Celle-ci est extraite avec l'eau chloroformée, et le liquide donne la réaction de la laccase de Bertrand, c'est-à-dire qu'il colore en bleu la teinture de gaïac au contact de l'air. Tolomei a obtenu des résultats analogues avec le *saccharomyces cerevisiæ* et le *saccharomyces opiculatus*.

On peut se demander si la levure dans ces expériences était suffisamment purifiée avant de servir à l'extraction d'un enzyme ; nos expériences montrent que les phénomènes observés doivent être attribués à un autre corps.

Tolomei a cherché également à démontrer la présence d'une oxydase par une autre expérience : il se développe des cellules jeunes dans une solution de glucose additionnée d'un peu d'alcool, cette culture a été maintenue trois jours à zéro, puis filtrée sur porcelaine pour éliminer la levure. Le liquide filtré absorbe l'oxygène, avec dégagement d'acide carbonique et mis en contact avec du soufre transforme celui-ci partiellement en gaz sulfhydrique. Toutes ces propriétés disparaissent en chauffant à 72°. L'alcool provoque dans le filtrat un précipité qui possède au contraire les mêmes actions.

Ce corps ne produit pas non plus les phénomènes oxydasiques que j'ai observés.

J'ai donné le nom d'oxydase à un corps possédant les propriétés suivantes :

1° Il prend à l'air l'oxygène libre, et fixe celui-ci sur une substance qu'il oxyde ;

2° Cette oxydation est continue, c'est-à-dire que si on renouvelle la substance oxydable, celle-ci continue à s'oxyder ;

3° L'élévation de température modifie et finit par faire disparaître la propriété de fixer l'oxygène sur un substractum oxydable.

Ces trois conditions définissent la nature oxydasique d'un enzyme.

Je n'ai pu isoler l'oxydase de la levure, faute de moyens d'actions suffisants, car il faudrait employer un suc de levure obtenue par pression, liquide que je n'avais pas à ma disposition. Le mode de préparation est le suivant : de la levure haute, maintenue longtemps à l'air est traitée par la glycérine, on presse et on lave à l'eau sur un entonnoir en relation avec une trompe. Cette levure donne un liquide de pression qui possèderait sûrement les propriétés oxydasiques que j'ai observées sur la levure vivante. Pour précipiter l'enzyme, l'alcool ne serait pas reconnaissable, il faut donc préférer un précipité par l'acétate de plomb, pour décomposer celle-ci par H^2S.

Si cette méthode ne réussissait pas, il faudrait en conclure que l'oxydase est insoluble ce qui me paraît peu vraisemblable.

Les expériences que j'ai faites sur la cellule vivante jettent un grand jour sur la vie même de l'organisme.

Phénomènes oxydasiques de la levure. — Le fait signalé par Schönbein, que les coupes de certains tissus végétaux se coloraient en bleu, par la teinture de gaïac, au contact, de l'air, a été expliqué par Bertrand, par la présence dans ces tissus d'un enzyme appelé laccase, qui fixe sur le gaïac l'oxygène de l'air.

Dans un travail précédent (*Relations entre la formation d'amidon transitoire, la température et les actions oxydasiques*) j'ai employé non pas la teinture de gaïac, mais le chlorhydrate de tétraméthyl-paraphénylène diamine qui en absorbant un atome d'oxygène prend une coloration violette : celle-ci est détruite par une nouvelle oxydation à raison de 6 atomes d'oxygène.

Pour étudier, au point de vue oxydase, l'orge crue, on faisait une solution de quelques grains du chlorhydrate dans environ 4 centimètres cubes d'eau, ce liquide servant à imprégner du papier filtré, en posant sur celui-ci des coupes de grains, on voyait les tissus de l'embryon se colorer en violet foncé ; au contraire, la teinture de gaïac ne fournit dans ces conditions qu'une très faible coloration ; c'est pourquoi j'ai donné à l'enzyme oxydant de l'orge le nom de spermo-oxydase. L'oxydase de la levure se comporte de la même façon, il agit sur la tétraméthylphénylènediamine mais non sur la teinture de gaïac.

1° *Oxydase de la levure de gaïac.* — Si l'on place de la levure haute ou basse sur du papier imprégné d'une émulsion fraichement préparée de gaïac (solution alcoolique et eau), on n'observe aucune coloration des cellules — il en est de même si on laisse les cellules de levure séjourner même longtemps dans une solution alcoolique de gaïac et si on les expose ensuite à l'air — et l'addition d'eau oxygénée ne modifie pas le résultat négatif de l'essai.

Il faut en conclure, ou bien que la levure ne contient aucune substance du genre de la laccase, ou bien qu'il existe en même temps une substance capable de dissimuler cet enzyme. L'expérience suivante rend peu vraisemblable l'existence d'une telle substance.

Une levure basse ne se colorant pas avec le gaïac même avec eau oxygénée est placée sur de la diastase humide, préparée d'après la méthode de Lintner ; après un contact de 24 heures à 15°, on trempe la levure dans une solution fraiche, de gaïac, et après évaporation de l'alcool, on ajoute de l'eau oxygénée. Le contenu des cellules devient bleu ; en prolongeant pendant 48 heures le contact avec la diastase, cette coloration devient très intense pour certaines cellules.

Du moment que l'on peut obtenir la réaction, c'est qu'il n'y a dans la cellule aucune substance capable de l'empêcher même avant le traitement par la diastase.

2° *Oxydase de la levure et tétraméthylparaphénylène diamine.* — On prépare la solution avec quelques grains de chlorhydrate de la base et environ 4 centimètres cubes eau, qui servent à imprégner un papier de 25 centimètres carrés environ. Sur ce papier on étend la levure en couches minces.

On observe alors les faits suivants :

1° La levure reste incolore et le papier devient peu à peu faiblement violet. Après quelque temps, il peut se former autour de la levure une zone incolore ;

2° La levure prend un liseré violet, ou bien reste violet claire, mais se détache de plus en plus du papier réactif ou bien se fonce de plus en plus et s'étend vers le milieu ;

3° La levure devient peu à peu violette dans toute sa masse et finit par être violet presque noir ;

4° Sur la levure devenue violette, on peut apercevoir un liseré plus clair ;

5° Lorsque surtout la levure est un peu en tas, elle peut devenir violet-gris, mais elle se détache toujours du papier ;

6° En employant de la levure sèche ou cultivée sur gélatine, on peut observer autour des grains de levure, et sur le papier très faiblement teint, une zone incolore, dans ce cas, les petits amas de levure peuvent rester incolores, et devenir violets d'une façon irrégulière ;

7° La coloration violette peut se produire soit très lentement, et peu à peu, soit immédiatement.

Au lieu de peser chaque fois la quantité de chlorhydrate de tétraméthylparaphénylènediamine, ce qui serait ennuyeux puisque la solution doit être chaque fois fraîchement préparée, on peut prendre comme caractère d'une juste concentration que la solution doit se colorer très faiblement et lentement à l'air.

En dehors de cette solution, il est encore besoin d'une autre. On l'obtient en ajoutant à 2,4 cc. de la solution précédente 0,4 cc. de solution de carbonate de soude saturée à 15° et on fait encore absorber le liquide par un morceau de papier filtré. Ce deuxième réactif donne avec la levure des phénomènes analogues à ceux que fournit le premier. Celui ci sera désigné, dans la suite, sous le nom de papier tétra, tandis que le second, contenant du carbonate de soude, sera appelé : papier tétrasodé.

Si l'on porte un peu de levure, en même temps sur du papier tétra et sur du papier tétra sodé on observe les faits suivants successifs :

1° Sur le papier tétra, qui se colore peu à peu faiblement en violet, la levure apparaît incolore et autour de celle-ci s'étend un anneau également incolore. Le papier tétrasodé, avec levure ne se colore pas ;

2° Sur le tétra, la levure demeure incolore, sur le tétrasodé, il apparaît autour de la levure un anneau violet, qui se fonce peu à peu. Cet anneau s'étend vers son centre, et suivant les cas, toute la levure peut se teinter, ou bien au contraire le milieu demeurer incolore ;

3° Sur le papier tétra, les phénomènes décrits plus haut peuvent être observés, tandis qu'ils manquent toujours avec le papier sodé ;

4° Sur le papier tétra, la levure se colore peu à peu dans toute sa masse, avec le papier sodé, on a toujours un anneau ;

5° On obtient sensiblement les mêmes colorations avec les deux papiers ;

6° La levure séchée, donne des colorations irrégulières avec les deux papiers réactifs.

Ordinairement la levure basse pressée réagit sur le papier tétra et non sur le papier sodé, c'est l'inverse pour la levure haute qui agit sur le papier sodé seul. On pourrait attribuer cette dernière action de la levure haute à une acidité particulière, et cependant cette levure ne rougit pas le tournesol. Cela n'exclut pas, il est vrai, la possibilité d'une acidité à l'intérieur des cellules.

Il résulte de là que les manifestations de l'oxydase ne sont pas toujours les mêmes, et qu'elles dépendent de l'état physiologique de la cellule. Aussi pour un même état physiologique on a toujours les mêmes phénomènes et inversement, on peut conclure de la marche des colorations l'état de la cellule qui les provoque.

Cette remarque pourra probablement être utilisée plus tard pour l'analyse des levures.

D'autres sels de tétraméthylparaphénylènediamine peuvent remplacer le chlorhydrate, le sulfate est

un peu plus lent, l'acétate convient mal, parce qu'il fixe trop vite l'oxygène, le phosphate serait le meilleur, s'il cristallisait plus aisément, l'avantage du chlorhydrate est de se trouver facilement dans le commerce

La levure comme support de l'oxygène. — Pour vérifier si la fixation d'oxygène se continue, on procède comme suit : on imprègne du papier filtré avec une solution alcoolique très faible de base tétra, et après évaporation de l'alcool, on humecte le papier avec de l'eau. Une levure haute placée sur un tel papier devient bientôt violet foncé, une partie de cette levure est placée dans une chambre humide contenant une solution d'acide sulfureux ; dès que la décoloration s'est produite, on lave la levure à l'eau et on la replace sur le papier, elle devient bientôt de nouveau violette.

Il faut prendre dans cette expérience certaines précautions, car si l'acide sulfureux agit trop longtemps les cellules sont tuées et une nouvelle fixation d'oxygène ne peut plus se produire.

Pour éviter cette altération possible par l'acide sulfureux, on peut procéder autrement : la levure haute devient violette sur le papier tétrasodé. On la place alors sur un papier filtré, sur un entonnoir en relation avec une trompe et on délaie avec de l'eau ; après deux traitements la levure est parfaitement décolorée. En la ramenant sur le papier, elle se colore de nouveau.

D'après cela, la levure se comporterait comme les bactéries acétiques, et d'autres bactéries, dont l'énergie est notablement accrue par certaines substances.

L'enzyme des levures haute et basse est-il différent? — Pour être certain qu'une propriété d'une cellule est spécifique de la race, il faut comparer des cellules se trouvant, à la race près, dans les mêmes conditions physiologiques, car nos observations tendent à prouver que celles ci ont une grande importance dans le cas qui nous occupe : cellule en activité fermentative, présence de vacuoles, bourgeonnement, formation de spores, etc.

Si l'on compare deux cellules, l'une haute, l'autre basse, cultivées dans le même milieu, mais s'étant développées inégalement vite, on constatera une différence entre leurs propriétés oxydatiques ; cela rend évidemment difficile la solution de la question posée.

Comme il a été dit plus haut, la levure basse, exposée quelque temps à l'air réagit sur le papier tétra, tandis que la levure haute se colore avec le papier tétra sodé. Nous verrons d'ailleurs plus loin, que cela n'est pas absolument général, et que des exceptions résultent précisément de l'état physiologique. Quoi qu'il en soit on pourrait attribuer cette différence d'action des deux races à la présence des quantités plus ou moins grandes des substances capables de marquer les propriétés oxydasiques. Une autre hypothèse serait l'existence d'enzymes différents, suivant qu'il s'agit de levure haute ou basse ; l'une étant plus sensible au carbonate de soude.

A ce sujet, je me rapporterai à une observation que j'ai mentionnée dans les *Berichte der Deutschen Botanischen Gesellschafft* (sur les oxydases et la réaction du gaïac, 1898, XVI, fascicule 5).

Dans les pommes de terre on constate la présence de deux oxydases, en considérant l'action sur le papier tétra à des températures différentes.

On a cultivé sur gélatine une levure haute et basse, toutes deux de race unique, et en rendant les conditions aussi identiques que possible. Au bout de trois jours, on prend un échantillon que l'on examine, la plupart des cellules sont bien pleines, quelques-unes seulement ont des vacuoles.

Aucune des deux levures haute et basse ne réagit sur le papier tétra ; avec le papier sodé, toutes deux prenaient une faible teinte, un peu plus forte pour la levure basse.

Au bout de deux mois, on répète l'expérience : la levure haute ne donne rien avec le papier tétra, quelques cellules de basse donnent une très faible teinte. Sur le papier sodé, les deux levures se colorent fortement, la haute un peu plus que la basse.

Une autre expérience montre encore qu'un élément du plasma peut masquer la réaction : une levure haute agissait seulement sur le papier sodé, et une basse, se colorant uniquement au papier tétra, sont macérées pendant 48 heures dans la glycérine. Ensuite les deux levures agissent sur le papier tétra et ne donnent plus rien avec le papier sodé.

La glycérine, dans laquelle la levure haute trempe, réduit le nitrate d'argent ammoniacal et non la liqueur de Fehling, l'extrait correspondant à la levure basse n'a sur le nitrate d'argent ammoniacal qu'une très faible action, l'extrait glycérine qui est acide se précipite par l'acide phosphotungstique, il contient donc un corps réducteur, qui empêche la levure haute d'agir sur le papier tétra et lui permet au contraire de se colorer sur le papier sodé. Ceci est encore confirmé par le fait qu'une levure basse, agissant sur le papier tétra, cesse de se teinter si on lui ajoute préalablement un peu d'extrait glycérine de levure hautes l'oxydase existe toujours, mais l'oxygène au lieu de se fixer sur le réactif se porte sur le corps réducteur.

Enfin, si l'on ajoute un peu de cet extrait de glycérine de levure haute à une solution de base chlorhydrate de tétraméthylparaphénylènediamine, colorée fortement par une trace d'eau oxygénée, la décoloration est immédiate ; en laissant le liquide décoloré exposé à l'air, il absorbe l'oxygène à la surface et se recolore peu à peu à partir de cette surface libre, parce que sans doute le corps réducteur est saturé d'oxygène.

Si, à l'extrait glycériné contenant le corps réducteur, on ajoute du carbonate de soude, la solution se colore au contact de l'air et finit par devenir brune, presque noire, exactement comme s'il y avait de l'acide pyrogallique en solution alcaline.

Nous avons dit comme résultat qu'il existe dans les cellules de levure une substance réductrice, capable de masquer l'action oxydasique vis-à-vis de sels de tétraméthylparaphénylènediamine

Nous allons maintenant étudier les relations entre l'état physiologique et les phénomènes oxydasiques.

Influence de l'état de la cellule. — L'action exercée par une cellule sur le papier neutre ou sodé dépend des conditions dans lesquelles on l'a prise. Bien que pour la plupart des levures on n'ai put constater de réaction acide au tournesol, certaines d'entre elles ne manifestaient d'action que sur le papier tétra dosé ou sur la base tétra elle-même.

Par exemple, une levure basse de la Brasserie de Königstadt est cultivée dans du moût en ballon Pasteur ; on lave la levure, et cette vieille mesure ne réagit que sur le papier tétra sodé, ou sur le papier imprégné de basse tétra libre.

Une autre levure fraîche prise à la Brasserie expérimentale ne donne aucune réaction ni sur le papier neutre, ni sur le papier sodé, ni enfin sur la basse libre. L'action oxydasique est donc influencée par l'état physiologique de la levure et en dehors de celles-ci par l'acidité ; l'expérience suivante le prouve : une levure basse, prise à la Brasserie d'essais et conservée longtemps à l'air à une température comprise entre o et 3°, se colore au papier neutre. On ajoute peu à peu de l'acide acétique très étendu ; la coloration persiste d'abord, puis finit par disparaître. Cela explique pourquoi l'on est obligé d'ajouter beaucoup de carbonate de soude pour certaines levures hautes.

Le corps réducteur et la conservation de la levure. — Une levure basse, jeune, prise à la Brasserie expérimentale, a des cellules remplies d'un protoplasma épais et granulé et ne réagit pas au papier tétra neutre.

Une partie de la cellule est pressée au papier filtré, puis conservée à 3° à l'air, l'autre position est maintenue dans le moût en fermentation à la même température. Au bout de trois jours, la première levure se colore peu à peu sur le papier tétra, la seconde ne fournit aucune coloration, à cette différence de propriétés répond une différence d'état physiologique, la levure gardée à l'air présente de nombreuses vacuoles. On peut en déduire que la conservation à l'air fait disparaître le corps réducteur.

Autres exemples. — I. Une levure basse est prise dans une cuve le 26 février, pressée entre des doubles de papier filtré et ne montre aucune propriété oxydasique, après une conservation de trois jours à 15°. La coloration se produit dans toute la masse sur le papier titré, mais pas sur le papier sodé.

Après trois nouveaux jours, la coloration est plus rapide, il se produit un anneau violet qui gagne la masse entière, mais rien avec le papier sodé.

Au bout de douze jours, la coloration sur papier neutre devient presque noire et on a un anneau violet sur papier sodé, mais avec ce dernier la levure ne se colore pas encore. Enfin, après vingt-quatre jours, la levure est sèche ; des fragments placés sur le papier réactif se comportent irrégulièrement, la coloration étant plus ou moins foncée autour de la levure une zone incolore. Cela montre qu'après dessiccation le corps réducteur n'a pas entièrement disparu et peut encore se diffuser dans le papier pour former la zone incolore.

II. Deux levures hautes races V et II ont été prises le 15 et le 16 février, on les turbine et aucune n'agit sur les papiers réactifs ; après quelques jours à 15°, elles se colorent toutes deux au papier dosé, la race II plus énergiquement.

La coloration augmente d'intensité et semble atteindre son maximum au bout de huit jours, après dix jours quelques cellules prises à la surface un peu desséchée de la levure commencent à agir lentement sur le papier neutre, tandis que celles prises dans la masse ont encore besoin d'une addition de carbonate de soude.

Enfin au bout de douze jours pour la race II et de quatorze jours pour la race V, il n'y avait pas de différence d'action sur les deux papiers neutre ou sodé.

Il résulte de là, que dans les cellules se trouvant à la surface d'une levure conservée à l'air, il se produit des modifications dans la composition du plasma. Une cellule qui ne montrait ses propriétés oxydasiques qu'en milieu neutre, peut les manifester aussi en milieu alcalin ou inversement.

L'état d'une levure avant la conservation à l'air paraît jouer un grand rôle dans les manifestations oxydasiques, comme le prouve l'exemple suivant : Une levure basse est prise en pratique le 17 mai ; elle est en pleine fermentation et ne réagit pas, une partie bien débarrassée de moût en fermentation ou conservée entre des doubles de papier humecté d'eau à 20° ; l'autre est maintenue dans le moût, après 48 heures, la solution a une faible réaction acide.

La levure contenue dans le liquide ne réagit ni sur le papier neutre, ni sur celui qui a reçu les parties du carbonate sodique saturé à 15° pour une partie de chlorhydrate de tétrabase, soit papier 1/6.

Réaction faible sur papier 1/15 et, autour de la masse violette, une zone incolore.

Réaction faible aussi sur papier 1/30, puis décoloration après quelque temps.

La levure conservée entre des doubles de papier humecté réagit fortement sur les deux réactifs, quelle que soit la dose de carbonate, cela montre que le carbonate de soude a bien suffi pour neutraliser l'acide, mais que le corps réducteur continue à subsister et amène la décoloration. Quand la levure a été conservée entre des doubles de papier filtré humide, le corps réducteur ne manifeste pas son action, probablement parce que la levure ayant été prise avant la fin de la fermentation, le corps réducteur s'est formé en moindre quantité dans les cellules et a été facilement oxydé par l'oxygène de l'air. Au contraire la levure prise en fin de fermentation contient plus de corps réducteurs et celui-ci n'a pas d'oxydes puisque la levure n'a pas eu le contact de l'air.

Nous avons donc deux processus, soumis aux lois suivantes :

Bientôt après la mise en fermentation, les cellules contiennent un cors réducteur qui marque l'action oxydasique, au point de vue du papier réactif. Lorsque les vacuoles apparaissent, les cellules peuvent au contraire agir sur le réactif.

L'action de l'oxygène sur les cellules contenant des vacuoles invoque une deuxième modification de la fonction oxydatique, que l'on peut suivre en modifiant le réactif.

En réalitité, la première modification, c'est-à-dire la mise en évidence de l'action oxydasique, n'est pas une conséquence immédiate du contact avec l'oxygène, mais la résultante de nombreux processus dans la cellule, le sucre réducteur s'accumulant dans le suc cellulaire des vacuoles, pendant que l'oxydase demeure dans le protoplasma. Quand une cellule se colore par le réactif, la matière colorante imprègne au plus la membrane cellulaire, mais ne pénètre pas dans le protoplasma, aussi un simple lavage à l'eau amène-t-il la décoloration.

Le corps réducteur peut être extrait par la glycérine et ce traitement produit les vacuoles ou les fait disparaître, la cellule réagit alors de suite sur le papier tétra et non sur le papier sodé ; cette première modification ne gagne pas la masse de la circonférence au centre, mais cette masse se transforme régulièrement.

La deuxième modification qui gagne peu à peu de la surface au centre une masse de levure conservée à l'air, provient de l'oxydation du corps réducteur par l'oxygène, et il est probable que, en même temps la quantité d'oxydase augmente ; en effet, les vieilles cellules manifestent une très grande énergie oxydasique.

Avec la levure basse, la manifestation oxydasique est au début empêchée par la manifestation de carbonate de soude puis, plus tard, quand la quantité d'oxydase a augmenté, seulement affaiblie par ce même réactif.

Avec la levure haute, une formation d'acide dans la cellule par l'oxygène libre modifie peut-être le mode d'action de l'oxydase, de telle sorte que, au début, le carbonate de soude est nécessaire pour la révélation de cette action (il ne faut pas oublier qu'une addition d'acide acétique peut abolir l'effet oxydasique). La dose d'oxydase s'augmentant peu à peu, elle peut triompher de l'influence nocive de l'acide. C'est pourquoi une levure haute, vieille, contenant des vacuoles, réagit sur le papier tétra et plus énergiquement d'habitude sur le papier sodé. Si cette même levure a été traitée par la glycérine, elle ne réagit plus que sur le papier neutre.

Ainsi une levure haute, race V, est conservée à l'air jusqu'à ce que sa surface soit couverte d'une croûte brune, la levure de cette croûte n'agit plus sur les papiers réactifs, celle de l'intérieur de la masse, encore blanche, se colore, au contraire, avec tous les deux, mais elle est remplie de vacuoles, tandis qu'on trouve des spores dans presque toutes les cellules de la croûte desséchée.

Il en résulte qu'avant la formation des spores, le corps réducteur disparaît, et qu'à l'apparition des spores, la quantité d'oxydase subit une diminution et peut même s'annuler.

Formation du corps réducteur. — On procède de la façon suivante : à une levure basse et une haute (race II) fraîches toutes deux, sont centrifugées, et ne montrent aucune action des deux papiers neutre et sodé. On les conserve quatre jours à 5°, la basse réagit seulement sur le papier tétra, la haute exclusivement sur le papier sodé.

Après une nouvelle période de trois jours, l'ordre reste le même, mais les actions sont devenues beaucoup plus énergiques.

De chacune des levures à action oxydasique forte, on prend une partie qu'on plonge dans une solution de glucose à 10 %, celle-ci fermente de suite, après 24 heures, on retire ces levures, on les lave à l'eau, ces levures n'agissent plus sur aucun des papiers réactifs, tandis que celles qui sont restées à l'air, on conserve toute leur énergie oxydasique. Au bout de 24 heures, la levure haute glucose commence de nouveau à agir faiblement sur le papier sodé.

On trempe dans la glycérine les levures glucosées et on les laisse macérer 48 heures en agitant souvent ; après séparation de la glycérine et lavage des levures à l'eau, elles réagissent toutes deux sur le papier neutre, mais non sur le papier sodé.

L'extrait glycérine de levure haute réduit fortement, celui de levure basse, très faiblement le nitrate d'argent ammoniacal

Le corps réducteur se forme donc pendant la fermentation et c'est lui qui empêche la réaction au papier neutre comme au papier sodé ; le corps est enlevé par la glycérine, et le carbonate de soude ne paralyse point son influence. Si nous nous rappelons que les vieilles cellules, conservées à l'air, se colorent seulement en présence du carbonate alcalin, nous pouvons attribuer le fait à une formation d'acide dans la cellule.

D'après les exemples précédemment cités, on voit que la formation d'acide est surtout active dans la levure haute conservée à l'air, et que l'acide est soluble dans la glycérine, puisque l'extrait glycérine a une réaction acide. Pour la levure basse, l'acidification ne se fait qu'à la surface seulement.

Pendant la fermentation, les cellules ont formé non seulement du corps réducteur, mais encore du glycogène, il y aura lieu d'étudier dans quelle mesure ce corps réducteur est utilisé pour la formation d'acide, et quelle relation existe avec sa formation et celle de glycogène.

Formation du corps réducteur avec divers sucres. — On prépare trois solutions à 15 % de saccharose, glucose de lévulose. Dans chacune on met 5 grammes d'une levure haute à pouvoir oxydasique élevé.

Au bout de 24 heures, on sépare le liquide et les trois levures qui sont sans action sur le réactif ; après une conservation de 72 heures à l'air, la réaction est très faible pour les levures du sacchorose et du glucose, beaucoup plus vive pour celle du lévulose. La formation du glycogène est au contraire plus faible pour cette dernière levure. Il y a donc relation entre la formation du glycogène et celle du corps réducteur. La production du corps réducteur peut être mise directement en évidence à l'aide de papier tétra, additionné d'un peu d'eau oxygénée et coloré en violet. Les levures au glucose et au saccharose provoquent une décoloration durable de ce papier, tandis que ce lévulose augmente au contraire la coloration.

Action d'autres sucres. — L'arabinose, le lactose ne fermentent point, et ne modifient pas le pouvoir oxydasique, il n'y a plus aucune production de glycogène. Nous en pouvons déduire qu'un sucre fermentescible produit une modification de l'action oxydasique.

D'autre part, le corps réducteur ne peut provenir que d'une réduction de la molécule de sucre et peut-être sa formation est-elle analogue à celle du glycogène.

Une levure haute, desséchée à l'eau et réduite en poudre, contient surtout des cellules granulées et ne renferme presque pas de glycogène ; elle agit de la même manière sur les deux papiers neutre et sodé.

Après son passage dans une solution de glucose à 15 %, les cellules sont remplies de plasma granulé, riche en glycogène ; elles n'agissent pas sur le papier tétra et le décolorent lorsqu'il a été additionné d'eau oxygénée.

On doit penser que dans la cellule les deux actions, celle du corps réducteur et celle de l'oxydase, marchent parallèlement et je puis citer encore un exemple intéressant :

Une levure haute est mise à flotter sur un liquide contenant un peu de chlorhydrate de tétrabase et 1/6 de solution de carbonate de soude saturée à 15°. Après quelque temps, la surface titrée du liquide se colore en violet, cette coloration disparaît par agitation, puis se montre de nouveau. On ne voit rien de semblable quand il n'y a point de levure.

Influence des basses températures. — Une levure haute, race II, et une basse ayant été conservée quatorze jours entre 0 et 3°, sont expérimentées. La haute colore lentement le papier neutre et immédiatement le papier sodé ; la basse agit lentement sur le papier neutre.

On les met 24 heures dans une solution de glucose, puis on les retire et on les lave jusqu'à élimination de tout le sucre. La levure basse n'agit plus sur le papier tétra neutre, la haute colore très lentement et faiblement le papier sodé.

Une partie de chaque levure est exposée à — 3°, le reste conservé 48 heures à 15°.

La levure haute refroidie, agit faiblement sur le papier sodé, la basse, refroidie, faiblement sur le papier neutre.

Ces mêmes actions se produisent énergiquement pour les levures isolées à 15°.

Une levure haute, préparée au milieu de mars et conservée environ trois jours à basse température, se colore énergiquement au papier sodé, et on peut s'attendre à ce qu'elle réagisse bientôt au papier neutre, ce qui se produit, en effet, au bout de trois jours ; mais une partie de cette levure ayant été conservée le même temps entre 0 et 3°, ne se colore encore qu'au papier sodé. Cette différence persiste après trois nouvelles journées aux mêmes températures, 15° pour l'une, 0,3° pour l'autre.

Influence de la chaleur sur l'oxydase. — Une levure haute, race II, est macérée 24 heures à la glycérine, puis retirée et pressée entre des doubles de papier. Cette levure agit fortement sur le papier tétra, on l'étend en couches minces et on la soumet pendant 10 minutes à diverses températures, puis on étudie le pouvoir oxydasique :

à 40°	action réduite de 1/4
à 50°	» 1/2
à 60°	action faible et lente
à 65°	pas d'action

L'oxydase est donc détruite entre 60 et 65°. Tolomei avait attribué la température de 72° comme température de destruction de l'oxydase de ses levures de vin.

Action de l'alcool sur l'oxydase. — L'oxydase peut être produite en abondance par les levures hautes ; on prend donc une levure haute, race V, ayant un pouvoir oxydasique considérable.

Une partie de cette levure est macérée 48 heures dans un mélange de 5 centimètres cubes d'alcool à 96 % et 100 centimètres cubes d'eau, la réaction oxydasique est un peu affaiblie.

Avec un contact de 24 heures sur 20 centimètres cubes d'alcool et 100 centimètres cubes d'eau, la coloration est nettement diminuée. On prend alors une levure haute, race II, et on soumet des échantillons de 5 grammes aux traitements suivants :

1° humecté à l'air.
2° dont 100 cc. eau.
3° dont 100 cc. alcool à 10 %
4° » » à 20 »
5° » » à 40 »

Au bout de 36 heures, on sépare les levures et on les lave à l'eau, 1 et 2 ont un fort pouvoir oxydasique, les autres ont la réaction d'autant plus faible que le titre alcoolique est plus élevé.

Avec 24 heures dans l'alcool à 96 %, il n'y a plus de coloration, tandis que celle-ci persiste encore faiblement après le même temps dans l'alcool étendu de son volume d'eau. C'est donc ce titre alcoolique, 48 % environ, qui marque la limite de résistance.

Fonction de l'oxydase de la levure. — Les propriétés remarquables de l'oxydase de la levure permettent de la rapprocher de la spermoxydase. La cellule de levure sort par la fermentation de l'état vacuolaire, acquiert un plasma dense, commence à bourgeonner et finalement une partie du sucre est absorbée par le plasma, formant à la fois du glycogène et un corps réducteur, ce dernier masquant le pouvoir oxydasique.

Des faits analogues s'observent pendant la germination dans une cellule de l'embryon. Le plasma devient aussi granulé, la cellule se divise, une partie du sucre disparaît et on voit apparaître dans le plasma de l'amidon transitoire et aussi un corps réducteur qui marque, lui aussi, les propriétés oxydasiques. Les tissus de l'embryon sont, eux aussi, capables de produire de l'alcool.

Du moment que l'oxydase de la levure peut fixer de l'oxygène sur la tétraméthylparaphénylènediamine, elle pourra aussi le fixer sur d'autres corps oxydables ; il s'agit, en outre, de décider si l'oxydase concourt à formation d'acide et comme l'aldéhyde est un produit normal de la fermentation, j'ai essayé d'oxyder l'aldéhyde à l'aide de l'oxydase de la levure.

Action de l'oxydase sur l'aldéhyde. — Une levure haute, race V, fraîche, est conservée sept jours à 13° et réagit fortement sur le papier tétra sodé.

Deux prises, de chacune 7 grammes, sont délayées dans 100 centimètres cubes d'eau, l'une est portée à l'ébullition, puis on filtre les deux et on lave avec la même quantité d'eau. Aucun changement dans l'action oxydasique n'est visible pour la levure non chauffée

Les deux levures sont arrosées sur leur filtre avec une solution d'aldéhyde à 5 %, additionnée d'un peu de soude et de phénolphtaléine. Le filtrat répondant à la levure chauffée coule coloré en rouge.

Celui provenant de la levure non bouillie se décolore et il faut ajouter de nouvelles doses de soude pour avoir une coloration momentanée.

L'oxydase de la levure haute a donc pu oxyder l'aldéhyde ; celle-ci n'a, d'ailleurs, pas détruit l'énergie fermentative de la levure non bouillie.

Avec la levure basse, les résultats ne sont pas nets.

Action de l'oxydase sur l'asparagine. — L'asparagine paraît indiquée pour étudier l'oxydation des matières azotées, parce qu'elle fournit de l'acide malique avec élimination d'azote et d'eau et qu'elle constitue un bon aliment pour la levure.

Si donc l'oxydase agit sur l'asparagine dans l'intérieur de la cellule, l'azote devenu libre sera absorbé par le plasma et il y aura formation d'acide ; l'absorption d'asparagine doit être naturellement influencée par l'état physiologique de la cellule.

Une levure haute est laissée à l'air jusqu'à ce que ses propriétés oxydasiques soient devenues très énergiques ; les cellules sont ainsi en état d'inanition.

On prépare une solution contenant 1,75 gr. asparagine par 100 centimètres cubes et polarisant 19°,6 à gauche. De la levure à 24 %, matière sèche, on prend 6,396 gr. qu'on maintient 24 heures dans 100 centimètres cubes de la solution précédente, ensuite on filtre sur porcelaine et on polarise ; on trouve seulement 14°7 à gauche, il en résulte que 0,5 gr. environ d'asparagine ont été pris par la levure : le liquide était devenu acide. Cette acidité se forme bien aux dépens de l'asparagine. Dans une capsule, on met une solution saturée à chaud d'asparagine et un morceau de papier de tournesol ; dans une autre, de l'eau et un même papier, et au milieu des deux papiers on pose un peu de levure, la coloration rouge n'apparaît qu'avec l'asparagine, le résultat reste le même en présence d'une trace de carbonate de soude.

Je n'ai pu caractériser micro-chimiquement l'acide malique, mais il n'a pas été possible de déterminer la présence d'acide aspartique, le fait certain est que l'oxydase agit sur l'asparagine. D'ailleurs, s'il y avait de l'acide aspartique, qui n'est pas un produit d'oxydation de l'asparagine et qui est optiquement actif, la polarisation aurait probablement été de nouveau modifiée, admettons simplement qu'il y a eu action de l'oxydase.

Les enzymes perdent ordinairement de leur activité en solution aqueuse, mais la conservent quand ils opèrent sur un substratum. On peut constater le même fait avec l'oxydase et l'asparagine. On met de la levure haute dans une solution saturée d'asparagine et dans la même quantité de levure dans l'eau. On laisse les deux essais à eux-mêmes pendant 48 heures ; après essorage et lavage, la levure à l'asparagine possède une action oxydasique plus considérable et on ne voit aucune trace de glycogène formé dans les cellules.

Je considère comme probable que l'oxydase agit dans la cellule sur l'asparagine d'après l'équation suivante :

$$2\begin{array}{l}CH^2 - CO(AzH^2)\\ |\\ CH(AzH^2) - CO.\,OH\end{array} + 3O^2 = 2\begin{array}{l}CH^2 - CO.\,OH\\ |\\ CH(OH) - CO.\,OH\end{array} + 2Az^2 + 2H^2O.$$

On se rappelle qu'il existe dans la cellule un corps réducteur qui peut vraisemblablement enlever à l'acide malique un groupe hydroxyle et former de l'acide succinique, produit normal de la fermentation.

De ces essais, il semble résulter que la production d'acide et celle du corps réducteur sont deux phénomènes indépendants, sans quoi on aurait observé une diminution de la coloration avec le papier tétra-sodé. Le corps réducteur se forme donc seulement pendant la fermentation, il disparaît lentement sans être détruit complètement.

Autres réactifs de l'oxydase. — On peut employer, au lieu de tétraméthylparaphénylènediamine, aussi la diméthylparaphénylènediamine, qui fournit une coloration rose rouge, tournant au vert sombre pour une forte oxydation, mais la teinte violette du papier tétra est très peu sensible.

La levure agit aussi parfois sur l'hydroquinone, mais ce réactif ne peut être utilisé en présence de carbonate de soude, parce qu'il se colore alors spontanément. Il y a aussi une action légère sur la phénylhydrazine avec un mélange de solutions à 0,1 % de paramidophénol et d'α-naphtol, 1 centimètre cube de la première pour 3 de la seconde, toutes deux étant sursaturées avec le carbonate de soude, on peut imprégner un papier que la levure active colore en bleu immédiatement, tandis que la levure elle-même montre un anneau rouge. La coloration bleue du papier, exposé simplement à l'air sans levure, est changée en rouge par l'eau oxygénée, ce qui montre encore bien l'action de l'oxydase, mais la levure souffre du réactif qui est toxique pour elle.

Action oxydasique de diverses levures. — On a expérimenté diverses races (Frohberg et Saaz) qui ont été cultivées dix jours dans du moût, puis séparées et pressées. Aucune n'agit sur le papier tétra neutre, mais Frohberg colore fortement et de suite le papier sodé, tandis que Saaz produit une coloration très faible et lente.

Les levures sauvages essayées ne réagissent, en général, pas sur le papier neutre et leur coloration avec le papier sodé est très variable.

Le *Saccharomyces ellipsoïdens II*, en culture de cinq semaines sur gélatine, a une réaction acide, représente des cellules à toutes les phases de développement. Il y a une forte action sur le papier sodé seulement.

Le *Pastorianus I Hansen* se comporte de la même façon.

Etude des bactéries lactiques des moûts de distillerie, du lait et de la bière.

Par **M. Henneberg**.

(*W. für gesamm. Brauwesen*, 1901, p. 381.)

Un certain nombre de ferments lactiques ont de l'importance dans les industries de la fermentation, soit comme utiles, soit comme nocifs. Il est donc nécessaire de connaître leurs conditions d'existence : j'ai soumis ces ferments à une étude méthodique et essayé d'abord l'action de deux bactéries du lait sur les moûts ; cela était indiqué, puisqu'on employait autrefois le lait aigre pour l'acidification en distillerie et en fabrique de levure, et qu'il paraît possible de trouver des procédés meilleurs que celui suivi jusqu'ici.

J'expose ici les principaux résultats de mes recherches qui, en partie, confirment ou complètent d'anciens travaux.

Bacillus Delbrücki (Leichmann). — Appelé plus tard par Lafar, *B. acidificans longissimus.*

Ferment des levains et des moûts de distillerie

Forme. — Colonies blanches, isolées, de petites dimensions sur agar, en surface et mieux en piqûre.

Les liquides nutritifs convenables sont déjà, après 24 heures, fortement troubles, et montrent, quand on les agite, comme des tourbillons soyeux. La clarification s'opère après trois à quatre jours pour les petites quantités de liquide, après huit jours en grandes masses

Les cellules sont peu épaisses, longueur : 2,8 à 7 μ, soit isolées, soit réunies à deux ou plusieurs, en ligne droite ou formant des angles. Les vieilles cultures montrent des cellules plus courtes. Dans certaines circonstances, on a de longs filaments, au-dessus de 100 μ, et une fois de 973 μ.

La largeur varie suivant le milieu.

Les formes d'involutions hypertrophiées aux filaments à bouts épaissis sont rares ; les hautes températures et les hautes concentrations ne les produisent pas ; elles proviennent de certains aliments et d'une forte aération.

Dans certains cas, on observe un cloisonnement apparent du plasma, que l'on peut confondre avec des spores.

Il y a souvent des excrétions grasses, en forme de gouttelettes, collées aux cellules et qui peuvent faire croire à des formes d'involution.

On n'a pas observé de spores.

Les milieux artificiels sont défavorables : l'espèce est très sensible à la quotité et à la nature de l'aliment azoté. L'eau de levure, la solution d'extrait de levure, l'infusion de malt et le moût de bière non houblonné sont très favorables. Pas de développement dans la bière, le lait, le moût houblonné.

La réaction du milieu doit être très peu acide ; une trace d'acidité empêche le développement.

La température optima est voisine de 45°, de 30 à 48°, le développement est bon, de 22 à 29 modéré et, au-dessous de 18, il n'a pas lieu.

Les cellules sont tuées en 1 minute à 68-70°, en 5 minutes à 65 68° dans les liquides et à 93-96° à la chaleur sèche.

Il se forme de l'acide lactique avec le levulose, le dextrose, le galactose, le saccharose, le malose, la dextrine, mais non avec l'arabinose, le xylose, le rhamnose, le lactose, le raffinose, trétralose, inuline, amidon, érythrite, mannite, dulcite, quercite et α-méthylglucoside.

Le lévulose, glucose et maltose conviennent le mieux, le saccharose n'est pas inverti, la concentration de 20 % de sucre est la plus convenable. Au-dessus de 30-35 % il n'y a plus formation d'acide.

A 15 % extrait de levure, on a encore une bonne acidification et l'acide formé n'est pas détruit.

D'après Kownatzki, les dextrose, saccharose, maltose, dextrine donnent de l'acide lactique levogyre.

Acidification dans les moûts et les infusions de malt. — L'acidification des infusions de malt est particulièrement énergique ; en petite quantité, on obtient comme maximum 1,6 % d'acidité (pour 20 centimètres cubes, 3,6 c. c. soude normale) ; en plus grandes masses, 24 litres, 1,4 % d'acide. On ne trouve pas d'acides volatils.

L'acidification se fait le mieux à 25-20 balling, moins au-dessous. La formation d'acide est la plus rapide à 46-47°, mais elle atteint à peu près son maximum après 24 heures.

A 41-42°, on a le maximum d'acidité après six jours, c'est-à-dire qu'à 46-47° les cellules sont déjà moins résistantes aux acides.

L'acidification est un peu moindre à 50-51° et cesse à 55°.

L'aération et un large accès d'air gênent l'acidification, les bactéries souffrent de l'acidité et elles sont déjà tuées après quatre jours dans un liquide à 1,2 % acide lactique.

Les infusions de malt filtrées donnent les mêmes acidités que celles contenant la drèche.

Une longue série de cultures sur agar ne produit aucun abaissement sensible de l'acidité.

1,5 lit. de moût trouble à 12° Bé, donne, à 48-50°, avec du carbonate de chaux, de l'acide carbonique et fournit 164 grammes de lactate de chaux au bout d'un mois ; à 30°, on arrive après le même temps à 205 grammes.

Dans les moûts de pommes de terre stérilisés, l'acidification est moindre, de même que dans le moût de bière non houblonné.

1 ot 2 % d'alcool excite, 3 % est indifférent, 4 % gêne et 10 % empêche l'acidification.

Les cultures obtenues par sélection naturelle d'après Delbruck, donnent les mêmes résultats que les cultures pures absolues. Dans la plupart des cas, l'espèce décrite dominait, et ici encore on n'a pu déceler d'acides volatils.

Cette espèce existe en abondance sur le malt vert, le malt touraillé et à 50° domine presque absolument dans les moûts de malt ; c'est pourquoi les procédés de sélection naturelle paraissent recommandables pour elle.

Bacillus Delbrücki, variété α. — C'est une variété qu'on a trouvée une fois dominant dans un moût de distillerie préparé au laboratoire, elle se développe bien en surface sur l'agar ; les cellules sont un peu plus longues et souvent n'ont que 0,4 μ de largeur. L'acidification est notablement moindre. Dans le moût de grains stérilisé, on a trouvé au plus 0,6 °/₀ d'acide lactique, dans le même moût pasteurisé, 0,3 °/₀. Ces propriétés ont persisté dans une culture de un an.

Bacillus lactis acidi (Leichmann). — Colonies sur agar identiques à celles de l'espèce précédente. Développement meilleur en piqûre qu'en surface.

Liquide de culture très trouble après 24 heures. Clarification en trois jours pour de très petits volumes.

Les cellules ressemblent fort à celles de l'espèce précédente, souvent, cependant, un peu plus longues.

Dans les moûts de grains, longueur moyenne : 6 μ ; parfois des filaments de 14 à 70 μ, et dans le lait on arrive à des filaments jusqu'à 300 μ. La largeur, dans les infusions de malt, est seulement 0,3 μ, et dans les moûts de 0,5 à 1 μ.

Les hypertrophies sont rares et consistent en cellules de forme sphérique ou en forme de massues. Pas de spores.

Comme milieux convenables, eau de levure, extrait de levure, infusion de malt, lait et moût de bière non houblonné. Pas de développement dans la bière ni dans le moût de bière houblonné.

Le développement sur agar est d'abord le meilleur à 43-48°, puis après quelque temps, les colonies à 36-39° sont les plus grosses ; à 20 24° on a, après quatorze jours, une bonne croissance, tandis qu'à 13° il n'y a plus de propagation.

Acide lactique formé avec lévulose, dextrose, galactose, saccharose, maltose, lactose, trétralose, dextrine, inuline, peu avec raffinose, mannite et quercite, pas aux arabinose, sulfose, rhamnose, amidon, érythrite, dulcite et α-méthylglucoside.

Lévulose, dextrose, maltose et lactose conviennent le mieux ; le saccharose n'est pas inverti.

La concentration de 20 °/₀ est la plus convenable, et le maximum est 30-35 °/₀ ; plus il y a d'extrait de levure, plus le développement est bon. L'acide formé n'est pas absorbé.

D'après Kownatzki, c'est l'acide lactique gauche qui se forme et il n'y a point d'acides volatils.

Acidification des infusions de malt et des moûts. — Cette espèce donne un peu moins d'acidité que la précédente. On arrive à 1-3 °/₀ dans les petits volumes et à 1 °/₀ comme maximum dans les plus grandes masses (24 litres).

L'acidité est plus forte à 25 Balling qu'à 20.

Après 24 heures, l'acidification était la plus rapide à 41-42°, mais à 36-37°, elle était finalement plus forte (sept jours). Il n'y a plus formation d'acide à 55°, jusqu'à 24°, on a encore une grande acidité, mais plus lentement.

Un grand accès d'air diminue l'acidification, et après quatre jours, les cellules sont tuées dans le liquide acide. Les moûts filtrés donnent moins d'acide qu'en présence des drèches.

1,5 lit. trouble à 12° Bé donne en présence de carbonate de chaux, et en vingt et un jours, 85 grammes de lactate de chaux à 48-50° et 102 grammes à 41°, la température était donc trop élevée dans les deux cas.

Dans les moûts non houblonnés, l'acidification est bien meilleure qu'avec l'espèce précédente et elle est d'autant plus énergique que la concentration est plus forte.

3 °/₀ d'alcool gênent déjà, et 10 °/₀ arrêtent entièrement le développement.

C'est cette espèce qui se développe jusqu'ici le mieux dans les moûts de pommes de terre stérilisés.

On l'a trouvée jusqu'ici seulement à 50° dans le lait, presque toujours en culture pure.

L'acidification d'un moût de distillerie, additionné d'un peu de lait, a bien marché au laboratoire. Cette espèce devait donc être celle qui était autrefois employée.

Pediococcus lactis acidi (Lindner). — Les colonies sur agar sont irrégulières et grisâtres, meilleur développement en piqûre.

Les liquides de culture se troublent fortement en 24 heures, mais ne montrent point de remous soyeux.

Clarification incomplète après huit jours, laissant un louche.

Les bactéries sont rondes, le plus souvent en chaîne de deux, parfois de quatre, rarement en tétrades, et le diamètre moyen est de 0,8 à 1 μ. Pas de spores.

Les milieux favorables sont l'eau de levure, l'extrait de levure, les infusions de malt et le moût de bière non houblonné.

Pas de développement dans le moût houblonné, la bière ou le lait.

Optimum de température 34-40°, faible à 48, encore très bon développement à 24°.

L'acide lactique est formé, sans acides volatils ou avec des traces seulement, en employant : arabinose, xylose, lévulose, dextrose, galactose, lactose, trétralose, mais pas avec les rhamnose, saccharose, maltose, raffinose, dextrine, inuline, amidon, érythrite, mannite, dulcite,quercite et α-méthylglucoside.

Arabinose, dextrose, lévulose, trétralose conviennent le mieux ; avec le dextrose on arrive à 0,8 °/₀.

Acidité lactique :

Dans les infusions de malt, acidité faible, 0,2 °/₀ après cinq jours et 0,27 °/₀ après dix-neuf jours.

Optimum de température : 35-38°, maximum : 48° ; à 17°, il y a encore une faible acidité.

C'est à tort qu'on redoute cette espèce en distillerie, elle ne pourrait être nuisible que par un ensemencement spontané, en empêchant ensuite le Bacillus-Delbrucki de se développer.

On trouve cette espèce souvent sur l'orge, le seigle et le malt touraillé.

Bacterium lactis acidi (*Leichmann*). — Colonies sur agar, rondes, plates, brillantes, blanches et atteignant, après trois mois et demi, 2-5 millimètres de diamètre. Bon développement aussi par piqûre.

Les liquides de culture sont très troubles après 24-48 heures, et ne montrent pour ainsi dire pas de remous soyeux.

Clarification lente, souvent après quatorze jours seulement.

Cellules courtes, en forme d'œuf, souvent associées par deux, rarement par quatre en chaînes, la longueur d'une cellule est de 0,85 à 1,2 μ et la largeur de 0,5 à 0,8 μ. Pas de spores.

Les milieux artificiels peuvent convenir au développement.

Le lait, le moût non houblonné, les infusions de malt, le jus de viande, l'eau et l'extrait de levure réussissent bien ; il n'y a pas propagation dans la bière ni dans le moût de bière houblonné.

La réaction du milieu ne doit pas être trop acide, une légère alcalinité est très favorable.

Très bon développement à 35-38°.

L'acide lactique est formé avec : lévulose, dextrose, galactose, saccharose, maltose, lactose, raffinose et dextrine ; peu avec mannite et amidon, pas avec arabinose, xylose, rhamnose, tétralose, inuline, érythrite, dulcite, quercite et α-méthylglucoside.

L'acidité produite est la plus faible, ne dépassant pas 0,3 %; l'espèce est donc très sensible aux acides.

Le saccharose paraît être inverti.

La concentration de 5 à 25 % est la meilleure et il n'y a plus de propagation au-dessus de 45 %.

L'acide formé paraît être détruit en partie, on n'a pas observé d'acides volatils.

Dans les infusions de malt, le maximum d'acidité trouvé a été 0,34 %. Après cinq jours, dans le liquide acide, les cellules paraissent mortes.

1,5 lit. de moût trouble à 12 Ball. avec carbonate de chaux donne, en seize jours, 49 grammes de lactate à 34-36° et aussi 49 grammes en vingt et un jours à 25-27°.

Cette espèce donne, d'après Kownatzki, de l'acide lactique inactif.

Saccharobacillus Pastorianus (*Van Laer*). — Culture pure provenant d'une bière belge dite tournée.

Les colonies sur agar sont blanches, avec des dépôts gris, plates, brillantes et atteignent en neuf jours un diamètre de 1 millimètre. Bon développement aussi en piqûre.

Les liquides de culture, s'ils ne sont pas agités, restent assez clairs, il se produit au fond et sur trois parois un dépôt floconneux, qui est formé de bactéries et se divise dans le liquide par agitation ; ce liquide, trouble et montrant des remous soyeux, se clarifie de nouveau après six jours.

Les cellules sont longues, cloisonnées, isolées ou en chaînes et forment aussi des lignes brisées ou souvent courbes. Souvent aussi, on a de longs filaments (130 μ), rarement des chaînes plus ou moins longues.

Dans l'infusion de malt, la longueur est de 7-35 μ et la largeur est 0,7 à 1 μ ; celle-ci varie un peu.

Dans les vieilles cultures, le plasma est rétracté d'une façon spéciale, les cellules paraissent striées transversalement. Pas de spores.

Les milieux favorables sont l'eau et l'extrait de levure, le moût de bière houblonné ou non, la bière et l'infusion de malt ; le lait paraît peu convenable.

Comme température, maximum : 38° ; minimum : 11° ; optimum : 29-33°.

L'acide lactique est formé par arabinose, lévulose, dextrose, galactose, saccharose, maltose, raffinose, trétralose, dextrine, mannite, et α-méthylglucoside ; peu avec amidon et lactose ; pas avec xylose, rhamnose, inuline, érythrite, dulcite et quercite.

Les sucres les plus favorables sont : arabinose, lévulose, dextrose, galactose, maltose et tétralose, le lait n'est coagulé qu'après environ deux mois.

Dans les moûts de malt en grande masse, le maximum observé est 1-5 %, c'est à 25-33° que l'acidification est la meilleure.

Dans les moûts concentrés avec drèches, il se dégage beaucoup de gaz carbonique ; on obtient, en outre, de l'acide formique, de l'acide acétique et de l'alcool.

Les bières stérilisées ou pasteurisées sont troubles en cinq jours à 25°, mais si l'acidité augmente peu ou pas, le goût et l'odeur sont fortement changés. Cette espèce n'a pas encore été observée dans les bières brunes.

Variété α non dénommée. — On l'observe dans quelques bières belges, en cellules plus courtes, généralement isolées, elles forment des amas de cellules courtes non liées et rappellent ainsi le Bacillus Lindneri.

Saccharobacillus Pastorianus, variété Berolinensis. — C'est le ferment lactique des bières blanches de Berlin.

Colonies rondes, plates et, suivant la nature de l'agar, blanches, grisâtres ou brunes ; en culture par trait, les colonies sont isolés et atteignent 1,5 mm., en piqûre aussi bon développement, un peu meilleur qu'en surface.

Le trouble est sensiblement le même que pour l'espèce précédente et la clarification s'opère après cinq à sept jours. En culture par gouttelettes, filaments anguleux, très longs, repliés, caractéristiques.

Dans les liquides, les chaînes ou les filaments repliés dominent. Les cultures en infusion de malt montrent seulement des filaments repliés (20-42 μ) et plus tard des chaînes par écartement des cellules voisines.

Dans la bière blanche, cellules droites, courtes, 3-6 μ, rarement 4-15 μ. La largeur varie de 0,5 à 1-6 μ.

Les hypertrophies se manifestent sous forme de cellules, irrégulièrement et fortement étirées, et les formes rappellent souvent les formes hypertrophiées de Bacterium Pasteurianum Hansen. Pas de spores.

Les milieux artificiels ne conviennent pas. L'eau et l'extrait de levure, moût de bière non houblonné,

bière faiblement houblonnée et infusion de malt sont favorables. Il n'y a aucun développement dans le moût houblonné, la bière fortement houblonnée ou dans le lait.

Optimum de température : 21-24° ; maximum : 37°.

Acide lactique formé avec arabinose, lévulose, dextrose, galactose, saccharose, maltose et dextrine ; peu avec amidon ; pas avec xylose, rhamnose, lactose, ruffinose, trétralose, inuline, érythrite, mannite, dulcite, quercite et α-méthylglucoside.

Les meilleurs sucres sont : arabinose, dextrose, galactose et maltose.

On a un bon développement sans formation d'acide dans : raffinose, trétralose, érythrite et mannite.

La croissance est bonne jusqu'à 40 °/₀ de sucre, et elle est d'autant plus satisfaisante qu'il y a plus d'extrait de levure (15 °/₀).

L'acide formé n'est pas détruit, et il se forme de l'acide lactique inactif, d'après Kownatzki.

Acidification des moûts. — Le maximum d'acidité obtenu a été de 0,8 à 1 °/₀ ; il y a plus d'acide avec les moûts à 25 Balling qu'avec ceux à 20.

La plus forte acidité se forme à 20 24° ; l'acidification est la plus rapide de 24 à 34°, et il n'y en a plus à 37° ; à 15°, elle est très lente. Un large accès d'air diminue l'acidification.

Cette espèce est beaucoup moins sensible aux acides, car elle continue encore à se développer dans un liquide neuf, après quatorze jours de séjour dans le liquide acide.

Dans les moûts concentrés, fort dégagement de gaz carbonique, qui dure treize jours, et il se forme en même temps de l'alcool (jusqu'à 1-4 °/₀), des acides formique et acétique, et de l'acide lactique inactif.

Les moûts filtrés conviennent moins bien que ceux renfermant des drèches, celles-ci favorisent la division des cellules et aussi le mélange de l'acide formé avec le liquide.

Dans le moût de bière non houblonné, on a 15° Balling moins d'acide qu'à 11° Balling, et à 11° Balling plus qu'à 7,5.

Le maximum d'acide ne dépasse pas 0,5 °/₀.

3 et 6 °/₀ d'alcool excitent, 8 °/₀ gêne et 10 °/₀ empêche le développement.

1,5 lit. de moût à 12° Balling, avec drèches et carbonate de chaux, fermente à 25-28°, pendant vingt-neuf jours, et donne 34 grammes de lactate ; à 21-23°, il fermente quarante jours en fournissant 32 grammes de lactate.

Cette espèce se trouve sur les grains et le malt, mais son développement est facilement arrêté par les autres espèces. Elle est cultivée dans les Brasseries de bière blanche.

Jusqu'ici, cette espèce pouvait être isolée de bières blanches de diverses origines ; dans beaucoup de cas, elle paraît coexister avec l'espèce suivante :

Bacillus Lindneri. — C'est le ferment lactique des bières tournées.

Colonies sur agar, semblables à celles de l'espèce précédente, atteignant en deux mois et demi 2 millimètres de diamètre ; en piqûre aussi bon développement

Trouble très fort, en trois à quatre jours, remous soyeux très visibles ; clarification en dix-quatorze jours.

Les cellules dans la bière sont isolées, ou forment des ballonnets unis par deux ou trois en ligne droite ou inclinée. Longueur : 2-4 à 20 μ ; largeur : 0,3 à 0,8 μ.

En gouttelettes de bière, on a des filaments courts liés entre eux, et ces filaments se décomposent le plus souvent en cellules moins grosses ou très petites. En colorant les filaments, ils se montrent comme formés de chaînes de cellules courtes, semblables aux bactéries acétiques.

Dans le moût non houblonné ou l'infusion de malt, les cellules restent courtes, 1,7 à 2 μ, isolées ou groupées par deux ou trois. L'alcool paraît nécessaire à la formation de cellules allongées ; largeur : de 0,3 à 1 μ. On rencontre fréquemment des chaînes de cellules courtes, rappelant les streptocoques.

Pas de spores.

La bière de garde houblonnée paraît le meilleur milieu, aussi le moût et l'infusion de malt, l'eau de levure et l'extrait de levure sont très mauvais ; dans le moût houblonné et le lait, pas de développement.

Optimum de température : 21-23°, il n'y a plus de croissance à 33°, et elle est faible à 14°.

Acide lactique formé avec dextrose, saccharose, maltose. Comme aucun milieu de culture convenable n'a été trouvé jusqu'ici, il n'a pas été possible de déterminer l'action exercée sur les autres sucres.

Le développement est très bon avec 2-10 °/₀ d'extrait de levure, faible avec 15 °/₀.

Acidification des moûts. — Le maximum d'acidité obtenu dans les moûts de grains concentrés est de 0,6 °/₀ (avec le tournesol, tandis que les acidités précédentes ont été déterminées à la phénalphtaléine), ou 0,9 °/₀ avec la phénolphtaléine et 0,6 °/₀ dans les moûts.

L'acidification est la meilleure à 17-18°,5, faible à 35° et nulle à 37°.

C'est à 27-32° qu'elle est la plus rapide.

Dans les moûts concentrés, on a un fort dégagement de gaz carbonique en présence de drèches et pendant huit jours environ.

Dans les moûts additionnés de carbonate de chaux, la fermentation dure quatorze jours ; on obtient 1,5 °/₀ d'alcool à côté d'acides lactique, formique et acétique.

Dans les moûts non houblonnés, l'alcool à 1 et 2 °/₀ excite, à 3 °/₀ il est indifférent, à 4 °/₀ il gêne et à 9 °/₀ arrête l'acidification.

La bière blonde est souvent troublée complètement par cette espèce. Cette maladie, dans les canettes à 20°, se produit spontanément après quatorze ou trente jours, et après huit ou quinze jours à 25°.

Les bières pasteurisées deviennent troubles cinq jours après l'ensemencement.

Le trouble persiste souvent encore après sept semaines, la plupart des bactéries étant cependant déposées. L'acidité augmente peu ou pas dans la bière, mais l'odeur et le goût sont modifiés.

Les bières brunes sont assez résistantes à cette maladie très fréquente.

On trouve cette espèce sur les grains et le malt.

VARIA

Le peroxyde d'hydrogène (eau oxygenée). — Sa fabrication, ses propriétés et ses emplois.

Par **M. Charles A. Fawsitt.**

(*Journal of the Society of chemical Industry*, 1902, p. 229).

Le peroxyde d'hydrogène (H^2O^2) est un composé chimique d'une importance considérable dans les arts industriels, parce que son emploi permet d'atteindre certains résultats que ne peut fournir aucun autre produit. Il n'existe, par exemple, aucun substitut de l'eau oxygénée pour le blanchiment de l'ivoire, des os, de la soie et des plumes. Le peroxyde d'hydrogène peut être considéré comme un produit chimique « fin », car sa préparation exige beaucoup de soins et ne peut être conduite que sous la direction d'un chimiste compétent.

Plusieurs méthodes ont été proposées pour cette préparation ; mais les seules que l'on utilise consistent à dissoudre un peroxyde métallique dans un acide minéral.

Dans ces dernières années, on a proposé, comme sources de peroxyde d'hydrogène, les persulfates, percarbonates et perborates que l'on prépare aujourd'hui électrolytiquement. Ces corps, dissous dans l'eau acidulée, donnent, en effet, naissance à de l'eau oxygénée. Mais le prix de revient de ces procédés ne peut encore lutter avec celui des méthodes classiques que l'on continue à appliquer.

Peroxydes employés dans la fabrication de l'eau oxygénée. — On emploie, pour la préparation de l'eau oxygénée, les peroxydes de baryum, de sodium et de calcium. Mais, d'une façon générale, c'est le premier que l'on adopte.

Lorsque le peroxyde de sodium fut préparé en grand pour la première fois, on pensa qu'il pourrait avantageusement remplacer le peroxyde de baryum ; mais on constata bien vite qu'il était plus coûteux et que son emploi présentait des dangers. Quant au bioxyde de calcium, son emploi ne s'est jamais généralisé hors du laboratoire.

Le peroxyde de baryum dont on fait usage doit naturellement contenir un fort pourcentage de BaO^2 ; il doit être aussi exempt que possible de fer et d'alumine ; enfin, il faut l'employer à l'état finement pulvérisé.

Avec un peroxyde de baryum riche en BaO^2, on consomme moins d'acide, il se dégage moins de chaleur dans la réaction, et l'on arrive ainsi plus rapidement à la concentration désirée.

Le bioxyde de baryum du commerce contient toujours du fer et de l'alumine ; mais il faut, autant que possible, choisir un produit qui n'en renferme qu'une très faible proportion.

Le degré de finesse du bioxyde est un point important, parce que la dissolution est plus facile ; dans ces conditions, l'opération est plus rapide et les chances de décomposition sont moindres.

La méthode ordinaire de préparation du bioxyde de baryum consiste à décomposer le nitrate de baryte à la température du rouge, dans des récipients en terre réfractaire. On obtient ainsi de l'oxyde de baryum, que l'on transforme ultérieurement en bioxyde en le soumettant à l'action d'un courant d'air sec et purifié, à la température de 300-350° C., et, de préférence, sous une légère pression. Comme le nitrate de baryte est un sel assez cher, et qu'il ne fournit guère plus de la moitié de son poids d'oxyde, il s'ensuit que le prix de revient du bioxyde de baryum est élevé, d'autant plus qu'une tonne de bioxyde à 90 % ne fournit que 381 livres (1) d'oxygène utilisable à la préparation de H^2O^2.

Pour rechercher s'il n'existe pas une méthode moins dispendieuse de préparation, j'ai fait une série d'essais avec le carbonate de baryte et avec l'hydrate de baryte.

Expériences de préparation du bioxyde de baryum au moyen du carbonate $BaCO^3$ et de l'hydrate de baryte $Ba(OH)^2$. — On a chauffé, dans un tube en fer, pendant 5 heures, à la température du rouge vif, 100 grammes de carbonate de baryte avec les substances suivantes :

Produits résultants	Charbon de bois, 12 grammes	Noir de fumée, 12 grammes	Charbon, 18 grammes	Huile minérale, 50 grammes	Charbon de bois, 12 grammes et huile minérale, 25 grammes	Charbon de bois, 12 grammes et brai, 12 grammes
$BaCO^3$	51,9	32,0	13,6	97,0	16,8	29,5
BaO	48,1	68,0	86,4	3,0	83,2	70,3

Il résulte de ces chiffres qu'une forte proportion du carbonate a été décomposée. En poursuivant ces essais, on est arrivé à obtenir de l'oxyde de baryum en réduisant le carbonate par le charbon dans la proportion de 2 parties du premier corps pour 1 partie du second. Ce sont ces proportions qui ont fourni le meilleur rendement.

Après la réduction, on a fait passer sur le mélange un courant d'air sec et purifié à la température

(1) 1 livre = 453 grammes.

de 350°-400° C. ; mais on n'a pas obtenu de bioxyde de baryum, l'oxyde ayant été probablement retransformé en carbonate sous l'action de l'acide carbonique dégagé par la combustion du charbon. Dans un autre essai, fait à plus basse température, on a obtenu 18 °/₀ de BaO^2 ; mais, outre que ce rendement est faible, le produit contenait du cyanure de baryum, c'est-à-dire une impureté dangereuse.

Dans une autre série d'essais, on n'a pas employé de matière carbonée. Dittmar a montré que le carbonate de baryum, fortement chauffé dans l'hydrogène, perd son acide carbonique et donne de l'oxyde BaO. Pour contrôler cette réaction, on a placé dans un tube de fer une certaine quantité de carbonate de baryum pulvérisé, et on l'a chauffé à la température du rouge vif pendant trois heures, dans un courant d'hydrogène. Le mélange, après traitement, renfermait 89 °/₀ de carbonate non décomposé.

Cette expérience a été répétée en remplaçant l'hydrogène par du gaz d'éclairage ; il restait encore 87 °/₀ de carbonate non décomposé, le reste étant constitué par de l'hydrate de baryte et un peu de sulfure de baryum. Le mélange restant formait une masse fondue, solide, la chaleur employée n'ayant pas été suffisante pour empêcher la formation d'hydrate.

On répéta alors l'expérience en ajoutant de la chaux au mélange, pour l'empêcher de fondre ; mais les résultats ne furent pas meilleurs, et les essais furent définitivement abandonnés, car la préparation de l'eau oxygénée exige l'emploi d'un produit contenant au moins 50 °/₀ de BaO^2. On se résolut à adopter simplement un bioxyde de baryum préparé par le procédé ordinaire, c'est-à-dire en décomposant le nitrate de baryte par la chaleur et transformant l'oxyde obtenu en bioxyde par l'action d'un courant d'air sec et purifié, à la température du rouge vif.

A une époque, l'usine que je dirige fabriquait elle-même son bioxyde de baryum ; mais, la consommation étant assez faible, on trouva plus avantageux d'acheter ce produit. Le bioxyde acheté contient 90 °/₀ de BaO^2. Il renferme une proportion de fer et d'alumine inférieure à la moyenne, et il est livré à l'état de poudre fine.

Les impuretés que l'on trouve dans le bioxyde de baryum sont : l'oxyde (BaO), l'hydrate [$Ba(OH)^2$], le carbonate ($BaCO^3$) de l'alumine, de l'oxyde de fer et de la silice.

L'ensemble de l'oxyde de fer et de l'alumine représente 1 à 2 °/₀ ; ces impuretés proviennent des récipients en terre réfractaire dans lesquels on calcine le nitrate. Il est indispensable de les éliminer, sinon la stabilité de l'eau oxygénée que l'on obtient est fortement altérée.

Le bioxyde de baryum peut être employé tel quel, ou bien après avoir été délayé dans l'eau, ou encore après avoir été précipité.

Peroxyde de baryum délayé. — Afin de rendre le bioxyde de baryum plus facilement soluble, on a eu coutume, pendant longtemps, de le délayer avec deux ou trois fois son poids d'eau dans de grandes cuves en bois. Pendant ce traitement, le bioxyde gonfle considérablement, et il faut l'agiter afin qu'il ne se prenne pas en masse. Il est nécessaire d'employer de l'eau froide, sinon le bioxyde se décompose. De plus, il faut tamiser la pâte pour obtenir le peroxyde à un état de division suffisante.

On a observé que le peroxyde de baryum ainsi préparé entraîne une trop grande quantité d'eau, en sorte que l'eau oxygénée que l'on obtient est trop diluée. En outre, les frais de préparation par cette méthode sont trop élevés.

Peroxyde de baryum précipité. — On l'obtient en dissolvant le bioxyde de baryum du commerce dans l'acide chlorhydrique et en ajoutant à la solution la quantité de soude caustique nécessaire à la précipitation. On passe ensuite le mélange au filtre-presse. Le produit que l'on obtient dans ces conditions se prête très bien à la préparation de l'eau oxygénée, car il se dissout aisément dans l'acide chlorhydrique. Mais, outre que le procédé est coûteux, il fournit un produit qui ne renferme pas moins de 50 °/₀ d'eau. On ne l'a donc appliqué que dans certains cas très particuliers. En toute autre circonstance on emploie le peroxyde de baryum tel que le livre le commerce.

Acides utilisables. — Les acides que l'on peut employer à la fabrication de l'eau oxygénée sont : H^2SO^4, HF, H^3PO^4, HCl et HBF^4, ou des mélanges de deux ou plusieurs de ces acides.

Les trois premiers sont peu avantageux si on les emploie seuls, parce que les particules de bioxyde de baryum non encore attaquées se recouvrent d'une couche de sulfate, de fluorure ou de phosphate de baryum, et la réaction se ralentit au bout de peu de temps. La possibilité d'employer ces acides est cependant mise en évidence par ce fait que la réaction est presque complète lorsqu'on les pilonne avec du bioxyde de baruym dans un mortier. Si ces réactions pouvaient être réalisées facilement, la préparation de l'eau oxygénée deviendrait beaucoup plus facile, et la méthode présenterait certains autres avantages que j'indiquerai plus loin

Les autres acides, HCl et HBF^4 conviennent bien à la préparation car ils dissolvent l'un et l'autre le bioxyde de baryum. Le premier a l'avantage d'être meilleur marché, le second celui de fournir une eau oxygénée plus stable.

Pendant quelque temps, j'ai employé un mélange de HCl et de HBF^4. Les résultats, en ce qui concerne l'eau oxygénée obtenue, étaient très satisfaisante ; mais, pour raison d'économie, j'ai fini par employer HCl seul.

Il faut employer, autant que possible, de l'acide chlorhydrique pur du commerce, exempt d'arsenic.

Préparation du peroxyde d'hydrogène. — La dissolution du bioxyde de baryum est effectuée dans une série de récipients en poterie de 50 gallons (1) de capacité, munis d'agitateurs à main. Dans chaque récipient on place 25 onces (2) d'acide chlorhydrique pur du commerce, 10 gallons d'eau de lavage provenant d'une charge antérieure et 40 livres de glace. Dans ce liquide on projette par petites portions 3,5 livres de peroxyde de baryum en agitant constamment. L'agitation est un facteur important de la

(1) 1 gallon = 4,543 litres.
(2) 1 once = 28,349 grammes.

préparation, car, si elle est insuffisante, le peroxyde de baryum se rassemble au fond du récipient, et détermine des réactions alcalines locales qui ont pour résultat de décomposer l'eau oxygénée déjà formée. Le peroxyde qui tombe au fond du récipient doit être broyé à l'aide de l'agitateur ; on facilite ainsi la dissolution, surtout si le peroxyde employé renferme des fragments un peu gros. C'est pour cette raison qu'il faut employer le peroxyde broyé aussi finement que possible.

Lorsque les 3,5 livres de peroxyde de baryum sont dissoutes, on ajoute 3 pintes (1) d'acide sulfurique dilué pour précipiter le baryum. Cet acide est préparé en diluant 1,75 gallon d'acide sulfurique ordinaire avec 2 gallons d'eau, tout en évitant l'élévation de la température. Le mélange renferme maintenant de l'acide chlorhydrique, de l'eau oxygénée et du sulfate de baryte en suspension. On répète l'opération jusqu'à ce qu'on ait introduit 54 livres de peroxyde de baryum dans chaque récipient. Pendant l'opération il est nécessaire que la chaleur dégagée par la réaction entre l'acide chlorhydrique et le peroxyde de baryum n'élève pas la température du liquide au delà de 15° C. A cet effet, on ajoute au mélange une certaine quantité de glace, qui varie de 80 livres en hiver (pour une température atmosphérique de 0° C.) à 200 livres dans les jours les plus chauds de l'été. La cinquième et la dixième additions de BaO^2 sont un peu plus fortes que les autres, de façon que le liquide soit légèrement alcalin. Il faut, en effet, éviter que le liquide renferme un excès inutile de H^2SO^4, ce qui se produirait si le peroxyde de baryum n'était pas complètement dissous ; dans ce cas, la dissolution se trouverait retardée. Lorsque les 54 livres de BaO^2 ont été ajoutées, le liquide est légèrement acide.

L'opération doit être conduite aussi rapidement que possible, car, dès le début, il se produit déjà une légère décomposition.

L'opération suivante, qui consiste à précipiter l'oxyde de fer et l'alumine et à passer au filtre-presse le liquide légèrement alcalin, doit être également menée avec la plus grande rapidité.

Pour éliminer le fer et l'alumine, on ajoute 0,75 livre de phosphate de soude en solution, puis une quantité suffisante de peroxyde de baryum ou de résidus de baryte pour neutraliser le liquide, et enfin de l'ammoniaque pour accentuer cette alcalinité. On passe alors rapidement la liqueur au filtre-presse, et l'eau oxygénée qui s'en écoule est reçue dans une bonbonne en grès, dans laquelle on a placé au préalable une quantité d'acide sulfurique suffisante pour rendre la liqueur légèrement acide. On ajoute alors du sulfate de soude (exempt de fer) pour éliminer toute trace de baryum. Après un repos d'une nuit, la liqueur claire peut être décantée directement dans des bonbonnes.

Si l'on cherche à préparer du peroxyde d'hydrogène très pur, il faut observer des précautions particulières dans chaque phase de l'opération. Mais l'eau oxygénée préparée par la méthode que je viens de décrire est très suffisamment pure. Elle ne doit pas contenir plus de 15 à 20 grammes de matières solides et plus de 5 à 10 grammes d'acide libre par gallon. Sa concentration est de 12 volumes (2).

Le précipité de sulfate de baryte qui reste dans le filtre-presse contient une forte proportion d'eau oxygénée. On le lave, et le liquide que l'on obtient renferme encore du peroxyde d'hydrogène. On s'en sert pour diluer l'acide chlorhydrique de l'opération suivante.

Je me sers d'un filtre-presse en fonte, dont les plateaux sont recouverts d'un vernis noir que l'on renouvelle de temps en temps. Mais on peut employer de préférence des plateaux en bois ou des plateaux en fonte émaillée.

La perte d'eau oxygénée au filtre-presse est de 0,5 volume, c'est-à-dire que si le liquide titre 12,5 volumes avant filtration, il n'en titre plus que 12 après.

Rendement en peroxyde d'hydrogène. — En opérant comme ci-dessus, le rendement est de 24 gallons d'eau oxygénée à 12 volumes par récipient. On recueille, en outre, 130 livres de sulfate de baryte en pâte, qui contient 50 $^0/_0$ d'eau.

Pour obtenir ce rendement on emploie :

54 livres de peroxyde de baryum (à 87-90 $^0/_0$).
25 onces d'acide chlorhydrique (à 34°,5 Tw).
32,5 livres d'acide sulfurique.
0,75 livre de phosphate de soude.
1,5 livre de sulfate de soude.
Glace (quantité variable suivant la température).

Théoriquement 24 gallons d'eau oxygénée à 12 volumes n'exigeraient que 50 livres de peroxyde de baryum. En pratique il faut en employer 54 livres.

L'acide chlorhydrique, qui est concentré au début des opérations, s'affaiblit naturellement au fur et à mesure des additions de peroxyde du baryum, d'acide sulfurique et de glace. Le volume final du liquide représente, en effet, 3,5 fois le volume primitif. Cependant le temps nécessaire à la dissolution du peroxyde de baryum n'est pas beaucoup plus long à la dernière addition qu'à la première.

Emploi de l'acide sulfurique et de l'acide phosphorique. — Si l'acide sulfurique et l'acide phosphorique dissolvaient facilement le peroxyde de baryum, la fabrication de l'eau oxygénée serait beaucoup plus simple, car on pourrait faire des additions beaucoup plus fortes de BaO^2, et, en même temps, la proportion de matières solides dans l'eau oxygénée finie serait extrêmement faible.

On trouve dans le commerce de l'eau oxygénée ne renfermant, comme matières solides, que des phosphates, ce qui laisse supposer qu'elle est préparée au moyen de l'acide phosphorique ; mais le prix de cette eau oxygénée est extrêmement élevé. Elle a, par contre, l'avantage d'être très stable.

On a prétendu que, d'une façon générale, l'acide phosphorique est d'un emploi plus avantageux parce qu'il dégage moins de chaleur que l'acide chlorhydrique dans la dissolution du peroxyde de baryum, mais ceci n'est vrai que dans certaines conditions.

---

(1) 1 pinte = 0,568 litre.
(2) C'est-à-dire qu'elle peut dégager 12 fois son volume d'oxygène.

Les deux opérations thermochimiques sont les suivantes :

$$BaO^2 + 2\,HCl + Aq = BaCl^2 + H^2O^2 + Aq = 220 \text{ calories}$$
$$BaO^2 + 2\,H^3PO^4 + Aq = BaH^4(PO^4)^2 + H^2O^2 + Aq = 224 \text{ calories.}$$

On voit que l'acide phosphorique dégage 224 colories, alors que l'acide chlorhydrique n'en dégage que 224. Mais, si l'on dissout, par exemple, 100 livres de BaO^2 à 90 °/₀ dans l'acide chlorhydrique à 20 °/₀, l'élévation de température du liquide sera de 61° C., tandis que, dans le cas de l'acide phosphorique, elle ne sera que de 25° C. Cette différence est due à ce que, dans le cas de l'acide phosphorique, le volume du liquide est beaucoup plus considérable (20 °/₀). Par contre, dans ce même cas, il faudra beaucoup plus de glace pour maintenir la température du liquide à 15° C.

Possibilité d'accroître la dimension des appareils. — J'ai décrit la préparation au moyen de récipients de 50 gallons. Il n'y a aucune difficulté à faire usage de récipients dix fois plus grands, pourvu qu'on les munisse d'agitateurs mécaniques et d'un système de refroidissement artificiel.

Concentration la plus économique. — En vue de réduire les frais de transport et de manutention, il semble qu'il serait plus avantageux de produire de l'eau oxygénée à 20 ou 30 volumes au lieu de 10 ou 12. Bien que ces hautes concentrations puissent être réalisées en observant certaines précautions spéciales, l'expérience, a cependant prouvé que la concentration de 12 volumes est la plus économique pour l'acheteur et le vendeur, car les pertes par décomposition et les frais de fabrication sont proportionnellement plus élevés pour les fortes concentrations. On ne trouve guère dans le commerce d'eau oxygénée à 20 ou 30 volumes. L'eau oxygénée à 20 volumes ne peut être préparée par la méthode que j'ai décrite plus haut. En effet, on ne pourrait employer la glace sans crainte d'augmenter par trop le volume du liquide ; il faudrait donc adopter un système de réfrigération extérieure.

Comme l'eau oxygénée à 12 volumes contient approximativement 96,5 °/₀ d'eau et 3,5 °/₀ de H^2O^2, son transport représente une fraction très élevée du prix de revient. Ce produit ne peut donc être fabriqué avec profit que lorsqu'il est destiné à être consommé, sinon sur place, du moins à une faible distance.

Prix de revient de l'eau oxygénée. — Je ne puis donner d'exemples de prix de revient que pour deux cas, où l'on emploie un mélange de HCl et HBF^4. Ces prix de revient ne comprennent ni les appointements de la direction, ni les amortissements.

D'autre part, il n'est pas tenu compte de la recette éventuelle provenant de la vente du sulfate de baryte.

Les deux exemples ci-dessous cadrent avec les résultats annuels d'exploitation, qui se soldent quelquefois par un petit bénéfice, mais plus souvent par une perte.

PRIX DE REVIENT DU 4 AOUT AU 13 OCTOBRE 1894

	£	sh.	d.
4 226 livres de peroxyde de baryum	89	9	8
444 » d'acide chlorhydrique	7	17	11
1 812 » livres d'acide sulfurique	2	13	9
Acides borique et fluorhydrique, ammoniaque, sulfate et phosphate de soude	2	12	0
10 328 livres de glace	7	9	9
Main-d'œuvre	13	0	0
Loyer et impôts	0	16	0
Divers	1	16	0
	125	15	1
Vendu :			
2 000 gallons d'eau oxygénée, 10 volumes, à 1 sh. 4 d. le gallon	133	6	8
Bénéfice	7	11	7

PRIX DE REVIENT DU 13 MARS AU 16 AVRIL 1896

	£	sh.	d.
2 296 livres de peroxyde de baryum	39	15	0
1 200 livres d'acide sulfurique	1	15	8
7 gallons d'acide chlorydrique	0	2	6
1,75 gallon d'ammoniaque	0	2	0
20 livres de sulfate de soude	0	0	8
91 livres de phosphate de soude	0	11	3
20,5 livres d'acide fluorhydrique	0	10	3
6 livres d'acide borique	0	1	6
3 056 livres de glace	1	12	0
Loyer et impôts	0	16	0
Divers	1	6	0
Main-d'œuvre	8	15	0
	55	7	10
Vendu :			
827 gallons d'eau oxygénée, 12 volumes, à 1 sh. 6 d. le gallon	62	0	6
Bénéfice	6	12	8

Dans le premier exemple, les frais par gallon d'eau oxygénée à 10 volumes se décomposent ainsi :

Produits chimiques	1 s. 0 1/2 d.
Main-d'œuvre	1 1/2 d.
Glace	1 d.

Dans le second exemple, le gallon d'eau oxygénée à 12 volumes comprend :

Produits chimiques	1 s. 0 1/2 d.
Main-d'œuvre	2 1/2 d.
Glace	0 1/2 d.

Avec de plus grands appareils, munis d'agitateurs mécaniques et d'un système économique de refroidissement, il n'est pas douteux que ce prix de revient pourrait être abaissé. Si l'on remarque, en outre, que le sulfate de baryte est un sous-produit dont la valeur n'est pas nulle, on peut admettre que la fabrication de l'eau oxygénée peut être rémunératrice, surtout si elle est conduite à proximité d'un centre de consommation.

Qualités requises pour l'eau oxygénée. — Ce que l'on exige avant tout de l'eau oxygénée commerciale, c'est qu'elle soit stable, et c'est surtout avec cet objectif que l'on doit conduire sa préparation. Il est essentiel d'en éliminer l'oxyde de fer et l'alumine, d'y laisser une quantité suffisante d'acide présent et d'éviter la présence d'une trop forte proportion de matières solides. Il ne s'ensuit pas qu'une eau oxygénée riche en produits solides se décompose plus rapidement que celle qui n'en contient pas ; la facilité et le degré de décomposition dépendent surtout du mode de préparation. Mais, de deux échantillons d'eau oxygénée préparés de façon identique, celui qui se décomposera le plus rapidement est celui qui renfermera le plus de matières solides.

Stabilité de l'eau oxygénée. — Je donne ci-après les résultats d'essais entrepris dans le but d'obtenir quelques indications sur les conditions de décomposition de l'eau oxygénée :

1° Lorsqu'on l'évapore sous la pression ordinaire ou sous pression réduite ;
2° Lorsqu'on l'agite violemment ;
3° Lorsqu'on l'expose à la lumière solaire.

En ce qui concerne l'évaporation, les résultats ont été les suivants :

	I	II	III	IV
	Volumes	Volumes	Volumes	Volumes
Concentration originale	7,8	7,0	7,0	8,1
Concentration après évaporation à 20 centimètres cubes	19.6	16,2	18,0	18,8
Concentration calculée (après évaporation)	19,6	16,2	18,3	20,3

On a pris 50 centimètres cubes d'eau oxygénée de quatre provenances différentes et on les a évaporés à 20 centimètres cubes. Comme on le voit, la perte est insignifiante, sauf dans l'expérience IV.

Dans une autre série d'essais on a pris 4 250 centimètres cubes d'eau oxygénée à 4,8 volumes et contenant 5,6 gr. de matières solides par gallon. On les a évaporés au bain-marie à 1 200 centimètres cubes, la température du liquide étant 78° C. Les résultats ont été les suivants :

	Volumes
Concentration trouvée	15,2
» calculée	17,0
Perte	1,8

On a continuée ensuite l'opération jusqu'à 400 centimètres cubes avec les résultats suivants :

	Volumes
Concentration trouvée	30
» calculée	57
Perte	21

Dans une autre série d'expériences, on a fait bouillir l'eau oxygénée sous pression réduite. On a opéré sur 120 centimètres cubes d'eau oxygénée à 3,4 volumes et on a réduit le volume à 9,4 cc. par distillation sous une pression de 25 pouces (1) de mercure :

	Volumes
Concentration trouvée	36,6
» calculée	40,5
Perte	3,9

(1) 1 pouce = 25 millimètres.

D'autre part, on a réduit 1 900 centimètres cubes d'eau oxygénée à 4,45 volumes, par distillation, sous la même pression que ci-dessus, à 700 centimètres cubes.

	Volumes
Concentration trouvée	12
» calculée	12,1

La concentration du liquide distillé était de 0,19 volume.

Enfin on a réduit 1 000 centimètres cubes d'eau oxygénée à 10 volumes, par distillation sous la même pression, à 85 centimètres cubes.

	Volumes
Concentration trouvée	80
» calculée	117,5

La concentration des 915 centimètres cubes de liquide distillé était de 0,1 volume.

Les expériences relatives à l'agitation ont été entreprises parce qu'on admet généralement que cette opération a pour effet de décomposer l'eau oxygénée.

Une bouteille contenant un demi-gallon d'eau oxygénée à 7,8 volumes a été placée dans une caisse fixée au volant d'une petite machine qui a tourné rapidement pendant 6 heures ; on n'a constaté aucune perte. Après avoir tourné pendant 24 heures, l'eau oxygénée titrait 7,77 volumes ; après 120 heures, 7,7 volumes.

Une autre bouteille, contenant la même quantité d'eau oxygénée à 33,4 volumes, préparée en évaporant au bain-marie de l'eau oxygénée à 10 volumes et contenant, par conséquent, une forte proportion de matières solides, a été agitée comme précédemment pendant 120 heures. L'opération étant terminée, la concentration était encore de 32,7 volumes, la perte étant de 0,7 volume.

Pour voir dans quelle mesure l'eau oxygénée peut conserver ses propriétés dans un climat chaud, un demi-gallon d'eau oxygénée à 10 volumes a été maintenu à 30-35° C. pendant une semaine. La perte était de 0,1 volume.

La lumière solaire est un puissant facteur de décomposition de l'eau oxygénée. On a opéré sur trois échantillons différents, présentant les compositions suivantes :

Numéros	Concentration	Matières solides	Matières solides (corrigé)	Acidité
	Volumes	Grammes par gallon	Grammes	Grammes d'acide chlorydrique par gallon
1	9	18	27,8	9,8
2	9	7,25	12,9	5,6
3	9	18,3	28,5	10,0

Le tableau I ci-dessous donne les résultats des essais effectués sur ces trois échantillons, au soleil et à l'ombre :

TABLEAU I

AU SOLEIL

Date	N° I			N° II			N° III		
	Volumes	Perte	Perte mensuelle	Volumes	Perte	Perte mensuelle	Volumes	Perte	Perte mensuelle
		p. 100	p. 100		p. 100	p. 100		p. 100	p. 100
10 juin 1895	9,00	—	—	9,00	—	—	9,00	—	—
10 juillet 1895	7,02	22,0	22,0	5,02	44,4	44,4	7,40	17,7	17,7
10 août 1895	5,20	42,2	20,2	2,10	76,6	32,2	6,50	27,7	10,0
10 septembre 1895 . . .	4,30	52,2	10,0	0,70	92,2	15,6	5,60	37,7	10,0
10 octobre 1895 . . .	3,80	57,7	5,5	0,14	98,4	6,2	5,10	43,3	5,6
10 novembre 1895 . . .	3,40	62,2	4,5	0,00	100,0	1,6	4,80	46,6	3,3
10 décembre 1895 . . .	3,18	64,7	2,5	—	—	—	4,50	49,8	3,2
10 janvier 1896 . . .	3,00	66,7	2,0	—	—	—	4,50	49,8	0,0
10 février 1896 . . .	2,70	70,0	3,3	—	—	—	4,40	51,1	1,3
10 mars 1896	2,64	70,6	0,6	—	—	—	4,38	51,3	0,2
10 avril 1896	2,35	73,8	3,2	—	—	—	4,07	54,7	3,4
10 mai 1896	1,40	84,4	10,6	—	—	—	3,20	64,4	9,7
10 juin 1896	0,90	90,0	5,6	—	—	—	2,80	68,8	4,4
10 juillet 1896	0,70	92,2	2,2	—	—	—	2,50	72,2	3,4
10 août 1896	0,65	92,7	0,5	—	—	—	2,26	74,8	2,6
10 septembre 1896 . .	0,53	94,1	1,4	—	—	—	1,92	78,6	3,8

A L'OMBRE

Date	N° I			N° II			N° III		
	Volumes	Perte	Perte mensuelle	Volumes	Perte	Perte mensuelle	Volumes	Perte	Perte mensuelle
		p 100	p 100		p. 100	p. 100		p. 100	p. 100
10 juin 1895.	9,00	—	—	9,00	—	—	9,00	—	—
10 juillet 1895	8,90	1,1	1,1	6,80	24,4	24,4	8,96	0,4	0,4
10 août 1895	8,70	2,9	1.8	4,90	45,5	21,1	8.93	0,7	0,3
10 septembre 1895 . .	8,60	4.4	1,5	3,50	61,1	15,6	8,90	1,1	0,4
10 octobre 1895 . . .	8,55	5,0	0,6	3,20	64,4	3,3	8,88	1,3	0,2
10 novembre 1895. . .	8,50	5,5	0,5	2,70	70,0	5,6	8,86	1,5	4,2
10 décembre 1895 . . .	8,45	5,6	0.1	2,50	72,2	2,2	8,85	1,6	0,1
10 janvier 1896. . . .	8,42	6,4	0,8	2,40	73 3	1,1	8,84	1,6	0,0
10 février 1896	8,40	6,6	0,2	2,20	75,5	2,2	8,80	2,2	0,6
10 mars 1896	8,25	8,3	1,7	1,85	79,4	3,9	8,70	3,3	1,1
10 avril 1896	8,20	8,8	0,5	1.75	80,5	1,1	8,70	3,3	0,0
10 mai 1896	7,90	12,2	3,4	1,20	86,6	6,1	8,65	3,9	0,6
10 juin 1896.	7,80	13,3	1,1	0,79	91,2	4,6	8,65	3,9	0,0
10 juillet 1896	7,50	16,6	3,3	0,60	93,3	2,1	8,65	3,9	0,0
10 août 1896	7,30	18,8	2,2	0,51	94,3	1,0	8,65	3,9	0,0
10 septembre 1896. . .	6,79	24,5	5,7	0,12	98,6	4,3	8,56	4,9	1,0

Ces résultats, très nets, montrent que l'eau oxygénée, lorsqu'elle est préparée avec soin, conserve longtemps sa concentration, moyennant que l'on observe certaines conditions faciles à réaliser.

Les échantillons exposés au soleil se sont décomposés suivant des vitesses très variables. Alors que le n° II était entièrement décomposé au bout de cinq mois, les n^{os} I et III n'avaient perdu respectivement que 94,1 °/₀ et 78,6 °/₀ au bout de quinze mois.

Les échantillons conservés à l'ombre se sont également décomposés d'une façon très variable. En quinze mois le n° II avait perdu 98,6 °/₀, tandis que les n^{os} I et III n'avaient perdu respectivement que 24 5 °/₀ et 4,9 °/₀. D'une façon générale, l'échantillon n° III s'est montré très stable, et cette stabilité était due au mode de préparation.

La proportion de matières solides n'influe en rien sur la décomposition. On voit, en effet, que le n° II, qui contenait moitié moins de matières solides que les n^{os} I et III, s'est décomposé beaucoup plus rapidement.

On remarquera qu'en avril-mai la perte en eau oxygénée a augmenté très rapidement, spécialement pour les échantillons I et III exposés au soleil. Ceci n'est pas attribuable à l'élévation de température, car la chaleur fut plus grande en mai-juin, époque à laquelle la décomposition fut cependant plus faible. Ces essais prouvent que l'eau oxygénée doit être conservée à l'abri de la *lumière solaire directe*.

Le soleil commençait à frapper directement les flacons à 8 h. 1/2 et disparaissait vers midi. Dès le début de cette période la température des flacons s'élevait brusquement, et l'on voyait des bulles gazeuses apparaître à la surface du liquide. La durée maximum de l'action directe du soleil était de 3 h. 1/2, et la différence maxima de température observée entre les flacons au soleil et les flacons à l'ombre était de 10° C. pour un même jour.

Emplois de l'eau oxygénée. — On emploie surtout l'eau oxygénée pour le blanchiment de la laine, des filés de soie, des os, de l'ivoire, des plumes et des poils. Elle est également utilisée en médecine. Il est à remarquer que, pour les premiers de ces usages, on ne possédait aucun agent décolorant avant la découverte de l'eau oxygénée.

Lorsqu'on fait usage de l'eau oxygénée comme agent de blanchiment, le bain est presque toujours rendu alcalin, condition nécessaire pour faciliter la décomposition du peroxyde d'hydrogène et accélérer, par conséquent, l'opération du blanchiment. Le bain est également employé chaud. La décomposition est parfaitement visible à l'œil nu ; il est donc très important, au point de vue économique, d'utiliser le bain sans arrêt jusqu'à épuisement complet. C'est faute d'observer cette règle que beaucoup d'usines de blanchiment, après avoir essayé l'emploi de l'eau oxygénée, ont cru devoir y renoncer. On prétend que ce mode de travail est beaucoup plus coûteux que l'ancienne méthode au soufre ; en réalité, les résultats seraient meilleurs si l'on savait faire un usage raisonné du peroxyde d'hydrogène. Dans le cas de la laine, de la paille et de la soie, on emploi le silicate de soude pour alcaliniser le bain. Avec les plumes, les os, l'ivoire et les poils, on emploie l'ammoniaque.

Blanchiment de la laine. — Le blanchiment de la laine constitue l'une des principales applications de l'eau oxygénée. Les avantages de l'eau oxygénée sont, dans ce cas, les suivants :

1° On obtient un blanc beaucoup plus pur que par n'importe quel autre procédé ;

2° La fibre de laine ne subit pas autant d'extension que dans le cas du blanchiment au soufre ;

3° La laine blanchie à l'eau oxygénée ne jaunit pas au savonnage ;

4° Enfin, la laine blanchie à l'eau oxygénée ne dégage pas d'odeur désagréable lorsqu'elle est imprégnée de sueur.

J'ai consulté, à cet égard, plusieurs industriels, et ils sont tous d'avis que le blanchiment à l'eau oxygénée présente sur le blanchiment au soufre plusieurs avantages incontestables. Un des principaux est que, la laine blanchie à l'eau oxygénée ayant moins d'affinité pour la couleur que celle blanchie au soufre, donne des tons plus purs.

Pour le blanchiment de la laine au moyen de l'eau oxygénée on emploie deux méthodes :

Première méthode. — La laine, lavée avec soin, est immergée dans une solution diluée de silicate de soude (2 livres de silicate pour 10 gallons d'eau), jusqu'à ce qu'elle soit parfaitement imprégnée. De cette manière l'alcali, en pénétrant jusqu'au cœur de la fibre, facilite la décomposition ultérieure de l'eau oxygénée, c'est-à-dire le blanchiment.

Lorsqu'elle est bien saturée de silicate de soude, la laine est retirée du bain, tordue, et placée dans le bain d'eau oxygénée. Celui-ci est préparé en ajoutant 3,5 gallons de peroxyde d'hydrogène (10 volumes) à 6,5 gallons d'eau dans laquelle on a dissous au préalable 0,5 livre de silicate de soude à 102° Tw. On obtient aussi une eau oxygénée à 3,5 vol., mais l'eau qui imprègne la laine et celle de l'alcali que l'on ajoute ensuite réduisent la concentration à trois volumes.

La laine est maintenue dans le bain pendant 24 heures à la température de 80° F. On remue de temps en temps, de façon à renouveler les surfaces de contact, et l'on essaye de temps en temps le bain de façon à s'assurer qu'il est alcalin. Cette dernière précaution est nécessaire, car la laine absorbe graduellement l'alcali du bain, et, une fois que ce dernier est neutre, le blanchiment ne se fait plus aussi bien.D'autre part,on ne peut alcaliniser trop fortement le bain dès le début,sans risque d'altérer la fibre.

La laine est maintenue dans le bain, tantôt plus de 24 heures et tantôt moins, suivant la qualité de la laine et le degré de blancheur que l'on cherche à atteindre. Dès qu'elle est suffisamment blanche, on la retire du bain, on l'exprime pour la débarrasser de l'excès d'eau oxygénée et on la suspend dans un endroit chaud jusqu'à ce qu'elle soit complètement sèche. Ce dernier point est très important, car l'action décolorante se poursuit à mesure que l'eau s'évapore. Après séchage, la laine est lavée avec soin, puis séchée à nouveau.

Cette methode donne une laine très blanche, mais elle est un peu coûteuse, car le bain devient rapidement très sale, à mesure qu'on exprime la laine blanchie, et il devient bientôt inutilisable.

Cet inconvénient est écarté dans la seconde méthode, que l'on peut résumer de la façon suivante :

Le bain se compose de 3,5 gallons d'eau oxygénée à 10 volumes, 6,5 gallons d'eau et 0,5 livre de silicate de soude. On y plonge 28 livres de laine préalablement trempée dans une solution diluée de silicate de soude, puis tordue On l'y abandonne pendant une heure, en la retournant de temps en temps, puis on la retire, on la tord et on la met de côté dans un récipient convenable On plonge alors dans le même bain une nouvelle charge de 28 livres de laine, préparée comme précédemment. Cette nouvelle charge doit pratiquement suffire à épuiser complètement le bain Les 56 livres de laine, placées dans le même récipient, sont alors maintenues pendant 24 heures dans une étuve chauffée à 80° F. La laine, complètement sèche, est alors lavée et séchée de nouveau.

Par cette méthode, on consomme 10 onces d'eau oxygénée à 10 volumes par livre de laine, tandis que, par la première méthode, on en consomme 12 onces.

Le blanchiment d'une livre de laine dans un établissement bien dirigé ne doit pas coûter plus de 0 fr. 078. Ce prix est encore réduit si le teinturier fabrique lui-même son eau oxygénée. L'emploi de l'eau oxygénée pour le blanchiment de la laine ne s'est pas développé en Ecosse ; mais, en Angleterre et sur le continent, cet agent est employé en grandes quantités.

Blanchiment de la soie.— Dans l'industrie de la soie, c'est surtout au tussah que l'on a appliqué l'emploi de l'eau oxygénée comme agent de blanchiment. On sait que cette qualité de soie possède, à l'état brut, une couleur brune assez accentuée.

Tout d'abord, le tussah doit être lavé avec soin, de manière à éliminer toute trace de gomme, de matière grasse et de poussière. On l'immerge ensuite dans un bain préparé avec 1 partie d'eau oxygénée à 10 volumes pour 2 parties d'eau. Pour chaque gallon d'eau oxygénée à 10 volumes on ajoute 4 onces de soude caustique et 6 onces de silicate de soude à 102° Tw. La soie est maintenue dans le bain à la température de 120° F jusqu'à ce qu'elle soit suffisamment décolorée. Il est impossible de fixer une durée précise pour l'immersion, car ce type de soie possède des qualités très variables. Dans certains cas, il faut employer un second bain pour obtenir le degré voulu de blancheur.

La soie de tussah blanchie n'est jamais d'un blanc pur. Elle présente toujours une teinte jaune paille, qui se trouve complètement masquée lorsque le produit est teint en bleu ou en violet.

De même que la laine, la soie absorbe l'alcali du bain ; mais, comme la soie est beaucoup moins sensible que la laine à cette action, on peut employer dès le début la quantité d'alcali nécessaire pour empêcher que le bain devienne neutre.

Blanchiment de la paille. — L'eau oxygénée est employée en grande quantité dans l'industrie des chapeaux de paille. Pour blanchir la paille, on prépare le bain avec 1 partie d'eau oxygénée à 10 volumes, 2 parties d'eau et 4 onces de silicate de soude (à 102° Tw.) pour chaque gallon d'eau oxygénée à 10 volumes.

Les paquets de paille sont maintenus dans le bain pendant 20 heures à la température de 95° F. Pendant l'opération, la paille est déplacée de temps en temps. On soutire quelquefois le liquide du bain et on le verse à nouveau dans la même cuve. La paille est ensuite lavée et séchée.

Pendant toute cette opération, il faut surveiller l'alcalinité du bain, car la paille absorbe l'alcali.

Blanchiment des os et de l'ivoire. — Les os et l'ivoire doivent d'abord être dégraissés à l'éther de pétrole ou au moyen d'un autre solvant. On emploie quelquefois l'ammoniaque.

Le bain est préparé avec 1 partie d'eau oxygénée à 10 volumes et 2 parties d'eau. On le rend légèrement alcalin au moyen d'ammoniaque et on le maintient à la température de 122° F. jusqu'à ce que les os soient suffisamment blanchis. La durée de l'immersion varie naturellement suivant la qualité des produits traités.

On ne doit pas employer la soude caustique, car elle attaque les os. On obtient de bons résultats en employant un bain neutre d'eau oxygénée à 10 volumes, que l'on maintient à 122° F.

Blanchiment des plumes. — Les plumes sont d'abord nettoyées par un lavage à l'eau de savon, puis à l'ammoniaque diluée. On emploie un bain d'eau oxygénée à 10 volumes, qu'on alcalinise légèrement

à l'ammoniaque. La durée de l'immersion est de 12 heures et la température de 95° F. On retire alors les plumes et on les lave à l'eau contenant 1 once d'acide sulfurique pour 5 à 6 gallons d'eau. L'acide est nécessaire pour rendre au tuyau de plume la dureté qu'il a perdue au contact de l'eau oxygénée. Après une immersion d'une heure et demie dans ce dernier bain, les plumes sont lavées et séchées.

Blanchiment des poils. — La consommation d'eau oxygénée pour cet usage très spécial est assez faible. On emploie la même concentration que pour la laine.

L'eau oxygénée a été employée en assez grande quantité par les coiffeurs et les pharmaciens à l'époque où les cheveux acajou étaient à la mode. On lui mélangeait un peu d'eau de rose ou un autre parfum, et on la vendait sous des noms variés. Lorsqu'on emploie l'eau oxygénée à cet usage, on l'additionne, au moment de s'en servir, de quelques gouttes d'ammoniaque, et on l'applique sur les cheveux au moyen d'une éponge. On laisse ensuite sécher les cheveux, de préférence au soleil, et l'on répète l'opération chaque jour jusqu'à ce que la teinte désirée soit obtenue.

Emploi de l'eau oxygénée comme antiseptique. — L'emploi de l'eau oxygénée comme antiseptique a été préconisé dès 1860 par Benjamin Richardon, qui l'appliquait à l'usage interne comme à l'usage externe. Mais cet emploi ne s'est généralisé, d abord en raison de l'instabilité du peroxyde d'hydrogène, ensuite à cause de l'irritation qu il provoque sur les muqueuses.

Irritation produite par l'eau oxygénée. — Si l'on applique de l'eau oxygénée, même très diluée, sur un ulcère, elle détermine immédiatement une irritation qui pourrait être due soit à l'acidité, soit aux matières solides dissoutes, soit à l'oxygène libre, soit enfin à une combinaison de plusieurs de ces causes.

L'acidité, comme nous l'avons vu, est intentionnelle, sans quoi l'eau oxygénée ne se conserverait pas. La proportion d'acide est assez variable, mais toujours très faible. Toutefois, son action peut, dans certains cas, se trouver amplifiée. En voici un exemple : Si l'on imprègne une serviette au moyen d'une solution d'eau oxygénée à 2 ou 3 volumes, et si on la suspend dans une chambre de malade pour en purifier l'atmosphère, on constate qu'elle se désagrège lorsqu'on a répété un certain nombre de fois l'imprégnation. L'eau, en effet, s'évapore graduellement, et laisse sur le tissu l'acide et les sels de l'eau oxygénée sous une forme concentrée. C'est cet acide et ces sels qui exercent une action corrosive sur a fibre du tissu. Or, cette même action peut s'exercer lorsqu'on place quelques gouttes d'eau oxygénée sur la peau : l'eau s'évapore et les matières fixes provoquent rapidement une irritation. Cette irritation est beaucoup plus marquée si l'on a employé, dans la préparation, de l'acide sulfurique ou de l'acide phosphorique.

Dosage de l'acidité dans l'eau oxygénée. — Je donne ici une description de la méthode qui m'a fourni les meilleurs résultats.

Comme certains échantillons renferment des sels d'alumine, on ne peut appliquer une méthode ordinaire de titrage d'acidité, d'autant plus que le peroxyde d'hydrogène décolore par lui-même les indicateurs tels que le tournesol, le méthyl-orange, etc.

On prend 50 centimètres cubes de l'eau oxygénée à examiner ; on y ajoute un excès d'ammoniaque, on chasse l'excès d'alcali par l'ébullition, on filtre l'alumine et on la pèse après dessiccation et calcination. Au liquide filtré on ajoute un excès (environ 20 centimètres cubes) de potasse caustique décinormale et on évapore à sec jusqu'à complète élimination de l'ammoniaque. Le résidu est dissous dans l'eau, et l'excès de potasse est titré à l'acide chlorhydrique décinormal en employant le tournesol comme indicateur. L'acide libre est exprimé en grammes d'acide chlorhydrique HCl par gallon. On calcule l'acide chlorhydrique correspondant à l'aluminium précédemment déterminé, et le reste est considéré comme représentant l'acide libre de l'échantillon primitif.

Si l'échantillon ne contient pas d'alumine, on supprime l'addition d'ammoniaque ; il suffit alors d'ajouter 20 centimètres cubes de potasse décinormale, d'évaporer pour chasser l'oxygène et de titrer l'excès de potasse au moyen d'acide chlorhydrique.

L'acidité de l'eau oxygénée est parfois due exclusivement à la présence d'un sel acide tel que le chlorure d'aluminium ; mais, en général, elle provient également d'acide libre.

Dans le tableau II ci-dessous, l'acide libre est exprimé en grammes d'acide chlorhydrique par gallon.

L'alumine, quand il y en a, est exprimée en gramme de chlorure d'aluminium Al^2Cl^6 par gallon.

TABLEAU II

Echantillons commerciaux	Concentration	Acide libre en grammes d'acide chlorhydrique par gallon	Acidité correspondant à Al^2O^3, exprimée en grammes de Al^2Cl^6 par gallon	Echantillons commerciaux	Concentration	Acide libre, en grammes d'acide chlorhydrique par gallon	Acidité correspondant à Al^2O^3, exprimée en grammes de Al^2Cl^6 par gallon
	Volumes	Grammes	Grammes		Volumes	Grammes	Grammes
A	10	4,1	néant	E	10	6,05	8,08
B	10	0,3	8,62	F	20	1,23	néant
C	10	0,0	3.66	G	30	4,25	non déterminé
D	10	1,47	néant				

Comme on le voit d'après ce tableau, les différents échantillons d'eau oxygénée commerciale diffèrent considérablement au point de vue de l'acidité. On remarquera, en particulier, que les échantillons D et E ne pourraient être employés au même titre comme antiseptiques, et que, dans le cas de l'échan-

tillon E, l'irritation serait beaucoup plus grande. Mais c'est là un point de vue que les praticiens négligent totalement.

Matières solides contenues dans l'eau oxygénée. — Les matières solides que l'eau oxygénée renferme sont formées des sels en solution et de l'acide libre. La proportion de ces matières a été déterminée dans les mêmes échantillons que ci-dessus La méthode consiste à évaporer à sec au bain-marie un volume connu d'eau oxygénée, et de sécher le résidu à 120° C. température à laquelle le chlorure d'aluminium ne se décompose pas encore. Si l'eau oxygénée renferme un acide volatil, le résultat obtenu est trop faible ; mais on peut établir la correction en déterminant l'acidité du résidu séché à 120° et en la retranchant de l'acidité trouvée sur l'échantillation original; la différence fournit la perte par volatilisation. C'est cette correction que l'on a fait subir aux résultats consignés dans le tableau IV ci-dessous :

TABLEAU III

Echantillons	Concentration	Matières solides, en grammes par gallon	Dosage corrigé des matières solides, en grammes par gallon	Echantillons	Concentration	Matières solides, en grammes par gallon	Dosage corrigé des matières solides, en grammes par gallon
	Volumes	Grammes	Grammes		Volumes	Grammes	Grammes
A	10	12,7	16,8	E	10	11,4	12,2
B	10	11,0	11,3	F	20	19,1	20,3
C	10	16,0	16,0	G	30	32,0	32,0
D	10	3,6	3,6				

Les matières solides consistent généralement en mélange d'alumine, de sels de soude, de potasse et d'ammoniaque. Parfois on y trouve des traces de sels de baryum et de fer. Les acides libres et combinés sont généralement l'acide sulfurique, l'acide chlorhydrique et l'acide phosphorique.

On a souvent affirmé que si l'eau oxygénée pouvait être préparée exempte de matières solides, elle pourrait combler une lacune dans la liste des antiseptiques. J'ai donc cherché à préparer une eau oxygénée répondant à ces conditions, et j'ai appliqué deux méthodes différentes.

Préparation de l'eau oxygénée exempte de matières solides par distillation sous pression réduite. — A 1 000 centimètres cubes d'eau oxygénée à 10 volumes on a ajouté 200 centimètres cubes d'acide sulfurique, dans l'espoir que ce diluant non volatil retiendrait l'eau oxygénée tandis qu'une partie de l'eau distillerait (1). La distillation a été conduite sous la pression réduite de 25 pouces de mercure, mais les résultats n'ont pas été satisfaisants. Le liquide distillé ne titrait que 1,6 vol.

Dans un autre essai on a remplacé l'acide sulfurique par la glycérine. Le liquide distillé ne titrait encore que 1,5 vol., de peroxyde d'hydrogène.

Dans un troisième essai on a employé un liquide non miscible à l'eau, dans l'espoir qu'en distillant il entraînerait l'eau oxygénée. A 500 centimètres cubes d'eau oxygénée à 10 volumes on a ajouté 500 centimètres cubes d'éther de pétrole (benzoline), et on a distillé jusqu'à siccité sous la pression réduite de 25 pouces de mercure. Le liquide distillé titrait 4,3 vol. Ce résultat a paru suffisamment encourageant pour que l'on recommençât l'essai avec un appareil de 50 gallons ; mais, cette fois, le liquide distillé ne titrait plus que 0,3 vol., et cette méthode fut définitivement abandonnée.

Preparation de l'eau oxygénée exempte de matières solides par précipitation au moyen du sulfate d'argent. — On a dissous le peroxyde de baryum dans l'acide chlorhydrique, comme il a été dit précédemment, et, après chaque addition de peroxyde, on a précipité le baryum au moyen de l'acide sulfurique. La solution ayant atteint la concentration voulue, on a ajouté une quantité de sulfate d'argent exactement équivalente au chlorure de baryum en solution, de façon à éliminer à la fois le baryum et l'acide chlorhydrique. L'opération étant terminée, le liquide ne contenait plus que 1 gramme de matières solides par gallon. Ces matières solides consistaient principalement en acide phosphorique et en phosphates. Dans ce cas, toute correction était inutile, puisqu'on avait affaire à un acide non volatil. Dans les essais décrits ci-dessous, l'eau oxygénée obtenue par cette opération est désignée par le n° 1. Les n°s 2 et 3 sont des échantillons d'eau oxygénée du commerce, qui avaient donné d'assez bons résultats au point de vue médical.

Voici d'ailleurs la composition des trois échantillons.

Echantillon	Concentration	Matières solides par gallon	Acidité
	Volumes	Grammes	Grammes
1	7	1,0	0,5
2	7	9,8	0,3
3	7	10,0	0,3

(1) Nous avons traduit littéralement le texte anglais. Mais il semble bien évident que l'auteur, peu familier avec les questions chimiques, a mal interprété les expériences de ses préparateurs. La dernière phrase de l'alinéa le prouve suffisamment (*note du traducteur*).

On remarquera que, dans l'échantillon n° 1, la proportion de matières solides, n'est pas plus élevée que dans quelques eaux potables. D'autre part, tous les échantillons ont été neutralisés, de façon à supprimer toute cause d'irritabilité provenant de la présence d'acide.

Les essais se sont poursuivis pendant six mois, soit deux mois pour chaque échantillon Ces échantillons ont été employés au traitement d'ulcères et d'abcès, par exemple comme gargarisme, douche nasale, etc. Pour l'usage externe le liquide était dilué au sixième ; pour les douches nasales il était dilué au quinzième, au moyen d'eau.

Aucune différence n'a pu être observée entre les différents échantillons ; mais on a constaté que tous avaient une section moins irritante que les produits employés antérieurement, grâce à la moindre proportion d'acide libre.

Ce résultat, certes, était surprenant ; mais, à l'examen, il paraît assez naturel, étant donné que la différence de composition était assez faible. En effet, dans le cas du n° 1, par exemple, qui a été dilué de six fois son poids d'eau, la quantité de matières solides n'est pas réduite dans la même proportion que pour les échantillons 2 et 3, parce que l'eau contient elle-même des matières solides. La proportion de matières solides, au lieu d'être 1 : 10, comme dans l'eau oxygénée originale, serait d'environ 1 : 3 dans l'échantillon dilué, et il est difficile d'admettre qu'une solution d'eau oxygénée contenant 1 à 2 grammes de matières solides par gallon peut être différenciée, par ses propriétés, d'une eau oxygénée en renfermant moins de 1 $^0/_0$.

Il y avait encore un point à élucider : L'oxygène, qui se trouve sous une forme particulièrement active dans l'eau oxygénée, peut-il avoir une action irritante ? Dans le but d'élucider ce point, on a fait l'essai suivant :

On a préparé un échantillon d'eau oxygénée à 10 volumes, contenant 20,3 gr. (chiffre corrigé) de matières solides par gallon, et dont l'acidité correspondait à 1,21 gr. d'acide chlorhydrique par gallon. On a mis de côté la moitié de cet échantillon. L'autre moitié a été soumise à l'ébullition jusqu'à décomposition complète, c'est-à-dire jusqu'à ce que toute trace de peroxyde d'hydrogène ait disparu. On a ensuite ajouté la quantité d'eau nécessaire pour rétablir le volume primitif. Les deux échantillons étaient ainsi identiques avec cette différence que le second ne contenait pas d'eau oxygénée. Ils furent ensuite employés comme antiseptiques, ainsi qu'il a été dit plus haut. On constate que l'échantillon non bouilli était beaucoup plus efficace que l'autre. L'échantillon bouilli causait moins d'irritation, mais la différence était très faible. On les avait employés en mélange avec 3 parties d'eau, c'est-à-dire sous une forme beaucoup plus concentrée que d'habitude.

En résumé, au point de vue de l'action irritante, il semble bien que cette action est due beaucoup moins au peroxyde d'hydrogène ou aux sels en solution qu'à l'acide libre que renferment toujours les eaux oxygénées du commerce.

Instabilité de l'eau oxygénée. — L'instabilité de l'eau oxygénée est certainement une des raisons qui ont restreint son emploi. La solution de peroxyde d'hydrogène étant incolore, il n'est pas possible de juger de sa concentration à l'œil, pas plus qu'à l'odorat, car elle est inodore. Comme, d'autre part, les médecins manquent presque tous de temps ou de connaissances suffisantes pour procéder à des essais chimiques, ils se lassent rapidement d'un produit qui leur donne parfois des mécomptes.

Nous avons vu précédemment qu'une eau oxygénée n'est pas nécessairement stable parce qu'elle ne renferme qu'une faible proportion de matières solides. C'est d'ailleurs, ce que j'ai pu vérifier une fois de plus à l'aide des trois échantillons qui n'avaient servi dans les expériences médicales décrites plus haut. L'échantillon n° 1, qui contenait 1 gramme de matières solides par gallon, avait perdu deux volumes au bout de quelques mois, tandis que les échantillons 2 et 3, qui en contenaient 10 grammes, n'avaient perdu que 0,7 vol.

Pour les médecins et les droguistes, c'est une erreur d'acheter de l'eau oxygénée à 20 ou 30 volumes (à moins de la diluer immédiatement après sa réception), car elle est moins stable que l'eau oxygénée à 10 ou 12 volumes. Une grande maison de droguerie, qui avait acheté un fort lot d'eau oxygénée à 20 volumes, nous envoya un échantillon en demandant s'il était bien conforme à la facture. Cet échantillon contenait 14,4 volumes seulement de peroxyde d'hydrogène et 78 grammes de matières solides par gallon.

Une eau oxygénée destinée à être employée en médecine ne doit pas contenir une quantité d'acides supérieure à celle correspondant à 1 5 — 2 grammes d'acide chlorhydrique par gallon. Cette quantité est suffisante pour assurer la stabilité du produit, s'il est convenablement préparé. Quant à la proportion de matières solides, elle ne doit pas excéder 10 grammes par gallon. Ces chiffres se rapportent à l'eau oxygénée à 10 volumes. Pour l'eau oxygénée à 20 volumes, l'acidité peut atteindre 2-3 grammes d'acide chlorhydrique et les matières solides 20 grammes par gallon.

Les solutions d'eau oxygénée doivent être conservées de préférence dans des bouteilles en grès. Si l'on fait usage des flacons en verre, il faut les mettre à l'abri de la lumière. Enfin, l'eau oxygénée destinée aux usages médicaux doit être, aussitôt après sa réception, diluée au degré nécessaire pour son emploi. On augmente ainsi sa stabilité dans de fortes proportions.

Sur le peroxyde d'hydrogène cristallisé.

Par M. Wilhelm Stædel.

(*Zeitschrift für angewandte Chemie*, 1902, 642.)

Comme nous le savons, la maison E. Merck, à Darmstadt, a mis dans le commerce, depuis quelques années, une solution de peroxyde d'hydrogène à 30 %; cette eau oxygénée répond à tous les desiderata au point de vue de la pureté et de la stabilité. Cette préparation est appréciée comme antiseptique particulièrement dans le commerce des articles à l'usage de la chirurgie. La maison, que nous venons de citer, a pu arriver à préparer en grand une solution assez concentrée grâce à choix qu'elle a su faire de procédés perfectionnés. L'auteur de cet article a eu à sa disposition, grâce à l'obligeance de la maison E. Merck, de grandes quantités de ce produit pour en faire l'étude. Ce travail n'est pas encore complètement terminé aujourd'hui, mais il est possible, néanmoins, de donner communication d'un fait choisi parmi les plus intéressants ; ainsi le peroxyde d'hydrogène, contrairement à des assertions récentes, cristallise facilement et très nettement. Le point de fusion serait voisin de — 2°. Il est possible qu'il se trouve un peu plus élevé. La préparation employée renfermait de 95 à 96 % de H^2O^2. Dans un mélange réfrigérant à — 20°, la matière restait liquide; dans un mélange d'éther et d'anhydride carbonique elle se solidifiait en une masse résistante. Ce phénomène se produisait, du reste, déjà dans le chlorure de méthyle. Le point eutectique semble donc compris entre — 20° et — 23°. Si l'on vient à jeter dans le liquide refroidi à — 8° ou — 10° une trace de peroxyde solide, il se forme immédiatement de magnifiques cristaux en aiguilles, transparents comme de l'eau, qui bientôt envahissent toute la masse. En jetant l'eau-mère des cristaux et en laissant ceux-ci reprendre l'état liquide par fusion, on obtient par une deuxième cristallisation du peroxyde d'hydrogène exempt d'eau.

Les analyses répétées ont donné comme teneur de ces cristaux en H^2O^2 100 %. On peut obtenir de semblables cristaux de solutions plus étendues, titrant 90 et même 80 % de H^2O^2. Il semble que, pratiquement, on peut conclure à la possibilité de la préparation d'une eau oxygénée pure, sans avoir recours à une opération, qui n'est pas toujours exempte de dangers, c'est-à-dire à la distillation de solutions à haut pourcentage comme le faisaient Wolffenstein et Brühl ou Spring pour obtenir du peroxyde d'hydrogène anhydre.

Pour mieux manifester les propriétés les plus marquantes du peroxyde d'hydrogène, on a entrepris une série d'expériences. Ainsi une quantité extrêmement faible de noir de platine produit une décomposition catalytique accompagnée d'une violente explosion ; la poudre de bioxyde de manganèse ou un mélange de charbon et de magnésium en poudre, additionnée d'une trace de bioxyde de manganèse, s'enflamment quand on les projette dans le peroxyde de l'hydrogène anhydre ou dans sa solution à 90-95 %. Le fer divisé (fer réduit des pharmaciens) est sans action; le liquide se mêle simplement à la poudre. Vient-on maintenant à ajouter un peu de bioxyde de manganèse, il se produit une inflammation et le fer brûle en jetant des étincelles. Le plomb en poudre s'enflamme de suite. Quelques gouttes de peroxyde d'hydrogène anhydre, projetées sur de la laine ou sur une éponge humide, déterminent la combustion immédiate.

L'acide sulfurique monohydraté peut être mêlé au peroxyde d'hydrogène anhydre si l'on opère à basse température. Il faut que la réfrigération soit suffisante pour atténuer le dégagement de chaleur qui se produit. Si l'on n'opère pas dans ces conditions, il y a dégagement d'oxygène très riche en ozone. L'étude de cette réaction n'est pas terminée ; peut-être est-il possible d'obtenir par son secours l'acide persulfurique.

On peut aussi tirer parti de l'eau oxygénée dans deux réactions. La plus intéressante, c'est-à-dire celle dont on peut faire le meilleur emploi, a lieu avec le sulfate de titane. Elle permet de déceler du peroxyde d'hydrogène dans des solutions qui en renferment $\frac{1}{1\,800\,000}$. Quand le rapport atteint 1 : 18 000, la réaction se manifeste par l'apparition d'une coloration jaune foncé, coloration qui devient jaune clair pour 1 : 180 000 et qui reste encore jaunâtre, en couche épaisse, pour 1 : 1 800 000. L'action sur le sulfate cérique et l'ammoniaque est moins sensible ; elle atteint sa limite de sensibilité quand la liqueur a été étendue à 1 : 180 000. Il faut remarquer aussi que si les liqueurs dans lesquelles on a produit la réaction du titane, sont encore colorées au bout de plusieurs jours, il n'en est pas de même des solutions de cérium qui, au bout de peu de jours, sont complètement décolorées.

On sait que le peroxyde d'hydrogène peut former des combinaisons cristallisées avec les sels métalliques. Tanatar a décrit rapidement quelques-uns de ces corps. La combinaison qui renferme du cadmium se prête très bien à la démonstration. En versant une solution à 90-95° % de H^2O^2 dans une solution concentrée de chlorure de cadmium, la masse se transforme en une bouillie, formée de petites lames fines, blanches et soyeuses. Recueillies et séchées, on a trouvé qu'elles renfermaient environ 23 % de H^2O^2.

On peut conclure de ce qui précède que le problème de la préparation en grand de peroxyde d'hydrogène anhydre est résolu. Le résultat économique qu'amènera cette technique nous sera appris par l'avenir. Mais, au point de vue des faits, on peut dire que l'emploi en chirurgie d'un produit antiseptique, incapable d'amener des corps étrangers dans la plaie et de donner autre chose, par sa décomposition que de l'eau et de l'oxygène, est réalisé par la préparation ainsi comprise ; on est en droit de placer des espérances sur les résultats à obtenir dans cette voie.

En terminant nous dirons que le peroxyde d'hydrogène anhydre préparé par cristallisation semble être facilement transportable. Un échantillon, bien empaqueté, a été placé sur un camion et a fait un voyage d'environ 50 à 60 kilomètres. Après cela il n'a pas semblé altéré. Un deuxième échantillon a subi le même traitement pendant trois jours sans s'abîmer.

ACADÉMIE DES SCIENCES

Séance du 9 juin. — Observations relatives au tableau des constantes harmoniques d'un certain nombre de ports calculées par le service des marées, par M. Hatt.

— Discussion des observations magnétiques faites dans la région centrale de Madagascar, par le P. Colin.

— Sur les leucomaïnes diabétogènes. Note de MM. R Lépine et Boulud.

D'une manière générale on peut affirmer que la substance diabétogène cristallisée est localisée dans le sérum du sang à l'exclusion des globules rouges. En effet, l'extrait de sang de chien recueilli 1 heure environ après une asphyxie est diabétogène, il en est de même de celui qui a été pris quelques heures après l'ablation du pancréas, enfin l'extrait de sang de plusieurs hommes pneumoniques s'est montré diabétogène, celui d'un urémique ne l'a pas été.

— M. Amagat est nommé membre de la section de physique en remplacement de M. Cornu, décédé, par 32 suffrages contre 20 acccordés à M. Curie et 6 à M. Gernez.

— M. le Secrétaire perpétuel signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1°) Une notice intitulée : « Jubilé de M. Albert Gaudry », 9 mars 1902.

2°) Un « Dictionnaire des matières explosives », par M. Daniel.

3°) Une brochure de M. Alfred Caraven-Cachin intitulée : « Paléobotanique; flore fossile des terrains houillers du Tarn.

— M. Albert Gaudry annonce que M. Tournouër, chargé de mission en Patagonie, par le Ministère de l'Instruction publique et le Museum d'histoire naturelle, vient de découvrir d'importants débris du *Pyrotherium* à peu de distance du Rio-Deseado Il a en outre rapporté une multitude de mammifères du plus grand intérêt qui proviennent des bords du Rio-Coyle et appartenant à l'étage dit *Santacruzien*.

— Sur les fonctions du genre infini. Note de M. Emile Borel

— Sur un cas remarquable de transformation rationnelle de l'espace. Note de M. Gravé.

— Sur les moteurs à combustion. Note de M. Lecornu.

— Sur la force électrique due à la variation des aimants. Note de M. E. Carvallo.

M. Cremieu, dans ses recherches sur la force électrique due à la variation d'un aimant, n'a pu faire tourner un anneau mobile dans son plan et autour de son centre sous l'action du flux d'induction d'un électro-aimant vertical qui le traversait suivant son axe. Cette expérience n'est pas contraire à la théorie de Maxwell, car l'immobilité de l'anneau est prévue par cette théorie. En effet le corps d'épreuve a une influence prépondérante sur la force électrique due à l'excitation de l'électro-aimant, l'annulant le long des parties métalliques pour la concentrer dans les coupures.

— Sur les variations de la lumière zodiacale. Note de M. L. Décombe.

— Double réfraction accidentelle des liquides mécaniquement déformés Note de M. G. de Metz.

— Sur une nouvelle isomérie de l'azote asymétrique. Note de M. Wedekind.

Lorsqu'on fait réagir l'iodure d'éthylène sur la tétrahydro isoquinoléine az-acétate d'éthyle et l'iodacétate d'éthyle sur l'az-éthénylbis-tétrahydroisoquinoleine on obtient deux isomères. Le premier est très stable et bien cristallisé ; le second, également cristallisé, est au contraire si instable que la chaleur solaire ou l'eau chaude le décomposent ; il suffit d'une cristallisation dans l'alcool ou dans l'éther acétique pour provoquer l'élimination d'une molécule d'éther iodacétique et la formation d'un composé très stable, qui ne renferme plus qu'un seul atome d'azote asymétrique.

— Sur l'aldéhyde benzène azobenzoïque. Note de M. P. Freundler.

On peut obtenir des composés de la formule générale $C^6H^5Az = AzC^6H^4CO.R$, en appliquant à un mélange de dérivés nitrés la méthode de préparation des hydrazoïques et des azoïques.

$$C^6H^5AzO^2 + AzO^2C^6H^4R + 10\,H = C^6H^5AzH.\ AzH.\ C^6H^4R + 4H^2O.$$

L'aldéhyde benzène azo-*p*-benzoïque a été préparé de cette façon. Un mélange équimoléculaire de nitrobenzène (50 grammes) et d'acétal-diméthylique de l'aldéhyde *p*-nitrobenzoïque (80 grammes) est dissous dans 500 centimètres cubes d'acool à 80 °/0 et additionné de lessive de soude à 36 °/0 (90 grammes) ; cette solution est chauffée vers 80° et traitée peu à peu par de la poudre de zinc selon la méthode habituelle, jusqu'à décoloration complète ; la liqueur est ensuite filtrée à chaud et oxydée par l'oxyde jaune de mercure, de façon à transformer l'hydrazoïque en azoïque. L'aldéhyde benzène azo-*p*-benzoïque cristallise dans l'acétone en grandes paillettes d'un rouge saumon douées d'un très vif éclat, solubles dans les liquides organiques, sauf l'éther de pétrole. Elle fond vers 120°5; la phénylhydrazone cristallise en aiguilles rouges très peu solubles qui fondent vers 165-166° C. L'aldéhyde p-azobenzoïque $CHO.\ C^6H^4.\ Az = AzC^6H^4.\ CHO$, s'obtient en chauffant le diacétal correspondant avec de l'acide sulfurique dilué ; elle fond à 237°-238° C.

— Oxydation de la morphine par le suc de *Russula delica* Fr. Note de M. Bougault.

Sous l'influence du suc de *Russula delica*, la morphine est transformée en oxymorphine, la transformation de 2 grammes de morphine a été complète au bout de 10 jours, au moyen de 100 grammes de suc. Le dissolvant le plus convenable pour enlever l'oxymorphine à un mélange complexe est l'alcool amylique ammoniacal indiqué par Lamal ; mais s'il s'agit de séparer un mélange de morphine et d'oxymorphine la transformation en sulfates paraît indiquée Le sulfate de morphine est bien soluble dans l'eau, le sulfate d'oxymorphine l'est très peu (1/300 environ).

— Sur la lipase du sang. Note de M. Hanriot.

M. Hanriot s'inscrit en faux contre les conclusions de MM. Doyon et Morel qui avaient mis en doute

l'existence de la lipase dans le sang. D'après lui, les résultats obtenus par ces deux expérimentateurs, au lieu d'infirmer ses allégations, ne feraient que les confirmer.

— Sur le Caryophysème des Eugléniens. Note de M. Dangeard.

— Sur une action permanente qui tend à provoquer une tension négative dans les vaisseaux du bois. Note de M. M. Devaux.

— Les roches volcaniques de la Martinique. Note de M. A. Lacroix.

— Production d'un sérum polyvalent préventif et curatif contre les pasteurelloses. Note de MM. Lignières et Spitz.

— Sur la recherche et la présence de la présure dans les végétaux. Note de M. Javillier.

— Sur une différence qualitative entre les effets excito-moteurs des courants induits de fermeture et d'ouverture. Note de M[lle] I. Ioteyko.

— Emploi des levures de cannes à sucre pour la fermentation des cidres. Note de M. Henri Alliot.

La levure de cannes à sucre, ainsi que le prouve l'expérience, est un *saccharomyces* à faible atténuation pouvant parfaitement convenir à la préparation des cidres doux, car la dégustation comparative a montré que le cidre ainsi obtenu ne le cédait en rien aux cidres faits avec les autres levures sélectionnées.

— Sur le bouquet des vins obtenus par la fermentation des moûts de raisins stériles. Note de M. A. Rosenstbiel.

On peut conclure de cette note que les levures, et non toutes les levures, ne se bornent pas à faire fermenter le sucre, mais qu'elles agissent sur une substance, non encore isolée, autophore, contenue seulement dans les cépages nobles, sans doute différente pour chacun d'eux ; cette substance existe aussi bien dans le raisin mûri dans les expositions peu favorisées que dans les expositions de choix et elle résiste dans une certaine mesure à la moisissure En conséquence, ce qui caractérise les climats de vigne des grands crus, c'est moins la qualité du raisin qu'on y récolte que celle de la levure qui y croît spontanément sur ces raisins.

— Action de l'acide sulfureux sur l'oxydase et sur la matière colorante du vin. Note de M. A. Bouffard.

L'action de l'acide sulfureux est double, il conserve la couleur du vin en empêchant l'oxydation par l'air et il agit sur l'oxydase dont il détruit les propriétés.

— Sur les phosphates du sol solubles à l'eau. Note de M. Schlœsing, fils.

— Sur une nouvelle bouteille destinée à recueillir l'eau de mer à des profondeurs quelconques. Note de M. Jules Richard.

— M. J. Séverin adresse une Note « Sur la préparation du baryum ».

— M. Adad adresse un travail intitulé « Théorie de l'électricité ».

— M. Gustave Lebon adresse une note intitulée « Action dissociante des diverses régions du spectre sur la matière soumise à leur action ».

Séance du 16 juin. — M. le Ministre de l'Instruction publique et des Beaux-Arts adresse l'ampliation du décret par lequel le Président de la République approuve l'élection de M. Amagat en remplacement de M. A. Cornu.

— Sur la dispersion anormale, en corrélation avec le pouvoir absorbant des corps pour les radiations d'une période déterminée. Note de M J. Boussinesq.

— L'arsenic existe normalement chez les animaux et se localise surtout dans les organes ectodermiques. Note de M. A Gautier, à propos d'une note de M. G. Bertrand.

M. Armand Gautier maintient ses affirmations au sujet de l'existence de l'arsenic chez les animaux, les conclusions de cet auteur avaient été fortement contestées par MM. Hödlmoser, Cerny et Ziemke. Or, M. Gabriel Bertrand vient de reprendre la question et modifier légèrement la méthode de M. Gautier de manière à la rendre plus exacte et plus sensible. Il a trouvé de l'arsenic, même chez le phoque, chez un veau âgé de 1 mois, et une génisse âgée de 18 mois. En conséquence, l'arsenic existe à l'état normal dans l'organisme et semble surtout localisé dans la peau et les poils.

— Dissociation des éléments de la dépense énergitique des moteurs employés à l'entraînement des résistances de frottement. Note de M. A. Chauveau.

— Sur le mode de multiplication des Trypanosomes des Poissons. Note de MM. Laveran et F. Mesnil.

— M. le Secrétaire perpétuel signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° Les « Etudes et données sur l'hydrologie générale de la France, au point de vue des crues », publiées par M. Georges Lemoine avec la collaboration de M. Babinet : « Bassins de la Garonne et de l'Adour » ;

2° Bulletin de la Commission météorologique du département de la Haute-Garonne », t. I, 1[er] fascicule, 1901.

— Sur une hypothèse concernant l'origine des satellites. Note de M. L. Picart.

Le calcul démontre que si un astre devenait satellite à mouvement direct, il ne pourrait rester à une distance de la planète égale à celle des satellites connus. Les mêmes conclusions s'appliquent aux satellites dont les orbites seraient inclinées d'un peu plus de 90° sur l'orbite de la planète, comme les satellites d'Uranus.

— Sur certains couples de surfaces applicables. Note de M. Maurice Fouché

— Sur l'intégration des systèmes différentiels complètement intégrables. Note de M. E. Cartan.

— Sur la rupture et le déplacement de l'équilibre. Note de M. Jouguet.

— La décharge électrique dans la flamme. Note de M. Semenov.

Le courant d'air positif engendre l'étincelle qui, nécessairement, aboutit au pôle négatif et transporte la matière du pôle positif au pôle négatif. Le courant d'air négatif sert d'enveloppe extérieure à l'étin-

celle; il atteint le pôle positif si l'étincelle est rectiligne; il n'atteint pas ce pôle si l'étincelle est curviligne.

— Sur les effets électrostatiques d'une variation magnétique. Note de M. V. Crémieu.

— Sur une perturbation magnétique observée à Athènes le 8 mai 1902 Note de M. Eginitis.

— Polymérisation et chaleur de formation de l'oxyde de zinc. Note de M. de Forcrand.

Il résulte de cette note que la chaleur de formation de l'oxyde de zinc est variable avec le mode de formation, et allant de 80,29 cal. à 84,70 cal. Or, si on admet que l'oxyde se polymérise, ce qui est très vraisemblable lorsqu'on le chauffe, ce phénomène est exothermique Il n'est d'ailleurs pas réversible, et l'oxyde chauffé au rouge vif, puis refroidi, donne le même nombre et conserve un état de polymérisation stable, même si on le refroidit lentement et si on le conserve longtemps. Cette polymérisation dégage 4,41 cal.

— Combinaisons de l'hydrogène sulfuré avec le chlorure d'aluminium anhydre. Note de M. Baud.

Dans l'action de l'hydrogène sulfuré liquide sur le chlorure d'aluminium anhydre, il se forme deux composés : 1° un corps Al^2Cl^6, H^2S stable à la température ordinaire; 2° un composé Al^2Cl^6 $2H^2S$ dissociable vers — 45° C. La chaleur de la formation du composé stable est égal à + 9.45 cal. La loi de Trouton modifiée par M. de Forcrand donne 9,99 cal

— Sur les alliages de cadmium et de magnésium. Note de M. O. Boudouard.

Fusibilité. — La courbe de fusibilité de ces alliages présente trois maxima (500°-565°-650°) et deux minima (400°-560°). Il a été difficile d'isoler les combinaisons définies de cadmium et de magnésium. Les acides minéraux employés à des concentrations variant de 20 °/₀ à 1 °/₀ ; l'acide acétique à 1 °/₀, le chlorhydrate d'ammoniaque à 10 °/₀ n'ont donné aucun résultat satisfaisant pour les combinaisons CdMg et $CdMg^4$.

Ces alliages sont d'une couleur blanche, plus ou moins brillante; ils se liment et sont assez mous : lorsqu'on essaie de préparer des surfaces pour l'examen microscopique, il est difficile d'obtenir une surface nettement polie. Au point de vue de la malléabilité, les alliages de cadmium et de magnésium se cassent lorsqu'ils sont soumis à un martelage répété; les alliages contenant parties égales de cadmium et de magnésium sont ceux qui se comportent le mieux. Ces alliages, conservés dans des flacons bouchés, ne s'altèrent pas sensiblement, il n'en est pas de même en présence de l'eau.

— Sur l'existence de l'arsenic dans l'organisme. Note de M. Gabriel Bertrand.

Ainsi que nous l'avons vu plus haut, l'auteur de cette note cherche à confirmer les conclusions de M. Gautier sur la présence de l'arsenic dans l'organisme animal. Toutefois il reconnaît que les doses trouvées sont tellement faibles et les dosages de quantités aussi minimes d'arsenic sont si délicates, que les comparaisons ne peuvent être faites utilement que par un même expérimentateur. La seule conclusion qu'on puisse alors retenir à ce sujet est uniquement d'ordre qualificatif. C'est surtout dans les tissus kératiniques que cet élément semble localisé.

— Sur l'isomérie des benzylidènementhones et sur la préparation d'un acide α-méthyl-α'-isopropyladipique identique à l'acide dihydrocamphorique. Note de M. Martine.

Il se forme dans la préparation de la benzylidènementhone deux isomères. L'un fusible à 51° ; α_D = — 185°,50 ; son oxime fond à 127°. L'autre fusible à 47° ; α_D = — 258°,5 ; son oxime fond à 153°. La benzylidènementhone fusible à 51° oxydée par le permanganate de potassium, donne de l'acide benzoïque et un acide fusible à 105°, inactif sur la lumière polarisée. C'est l'acide α méthyle α'-isopropyladipique qui est identique avec l'acide dihydrocamphorique obtenu par MM. Crossley et Perkin Junior, en fondant l'acide camphorique avec de la potasse caustique.

— Acide pyromucique et isopyromucique. Action du perchlorure de phosphore et du chlorure de phosphoryle. Note de M. G. Chavanne.

L'acide pyromucique se conduit vis-à-vis du perchlorure de phosphore comme un acide vrai, il donne du chlorure de pyromucyle. L'acide isopyromucique se comporte vis-à-vis du même réactif comme corps à fonction phénolique ou énolique.

— Sur un glucoside nouveau, l'*aucubine*, retiré des graines d'*Aucuba Japonica*. Note de MM. Bourquelot et Hérissey.

Ce glucoside a été isolé grâce à la méthode qui consiste à détruire le sucre de canne contenu dans la graine par fermentation au moyen de la levure de bière. Il est cristallisé en houppes incolores, fusibles à 181° C. L'aucubine est lévogyre, son pouvoir rotatoire a été trouvé égal à 173°,1.

— Sur la production du glucose dans les muscles. Note de MM. Cadéac et Maignon.

— Sur l'action hémolytique du venin de cobra. Note de M. Calmette.

— Sur les fermentations aérobies du fumier. Note de M. Dupont.

Les fermentations aérobies du fumier sont dues à deux bactéries, le *Bacillus mesentericus raber* et le *Bacillus thermophilus grignoni* ; ces bactéries brûlent les matières azotées et les hydrates de carbone facilement attaquables, sucres, amidons, gommes.

— La contracture permanente chez le Pigeon. Note de M. Louis Boutan.

— Sur les impressions produites sous l'influence de certains gaz. Note de M. Vandevelde.

— Sur la morphologie interne du genre *Thylacoplethus*, parasite grégaire des *Alpheidæ*. Note de M. Coutière.

— Sur la rivière souterraine du Trépail (Marne). Note de M. E. A. Martel.

— Photomètre physiologique Note de M. Stanoiévitch.

— Nouvelle méthode pour la mesure de la sensibilité musculaire. Note de MM. Toulouse et Vaschide.

— Sur une série verticale de densités d'eaux marines dans la Méditerranée. Note de M. Thoulet.

— M. Rooke adresse une note intitulée : « Utilisation des cendres ménagères d'anthracite au point de vue des couleurs pour la peinture ».

— M. de Marx adresse la suite de son Mémoire sur : « l'Ether, principe universel des forces » : 4me partie : « La Constitution moléculaire, la matière radioactive ».

Séance du 28 juin. — Nouvelles recherches sur les piles fondées sur l'action réciproque de deux liquides ; par M. Berthelot.

En résumé, l'ensemble des observations consignées dans cette note confirme et précise, en les caractérisant d'une façon plus complète, les résultats des études antérieures faites par M. Berthelot sur les piles dont l'énergie résulte de l'action réciproque de deux dissolutions, sans attaque des métaux qui forment la base de la plupart des piles usitées jusqu'à présent. L'intérêt des nouvelles piles résulte surtout de l'application dont elles paraissent susceptibles pour les phénomènes physiologiques.

— Propriété d'une certaine anomalie pouvant remplacer les anomalies déjà connues dans le calcul des perturbations des petites planètes. Note de M. O. Callandreau.

— M. O. Callandreau fait hommage à l'Académie de son Mémoire « Sur le calcul des coefficients dans le développement de la fonction perturbatrice ».

— M. Bouquet de la Grye, Président, est délégué pour représenter l'Académie à la célébration du 25me anniversaire de la fondation de l'observatoire du Puy-de-Dôme.

— Influence de la grandeur photographique des étoiles sur l'échelle de réduction d'un cliché. Note de M. Henry.

— Extension de l'hypothèse cathodique aux nébuleuses. Note de M. Deslandres.

L'hypothèse cathodique, appliquée successivement au Soleil, aux Comètes, à la Terre, aux Nébuleuses, explique bien les faits, qui, au premier abord, paraissent les plus énigmatiques. Elle s'appuie sur les grands travaux de laboratoire poursuivis depuis vingt ans sur les gaz raréfiés et les tubes à vide, et donc prend naturellement sa place dans le domaine astronomique constitué surtout par des espaces vides et des atmosphères à basse pression. L'expérience indique que, dans les gaz raréfiés, l'énergie électrique prend la forme cathodique ; aussi le rayonnement cathodique, qui est doué d'ailleurs de propriétés remarquables, doit jouer un rôle important dans les phénomènes célestes.

— Sur les fractions continues algébriques. Note de M. R. de Montessus de Ballore.

— Recherches sur les phénomènes actino-électriques. Note de M. Albert Nodon.

Lorsque des radiations lumineuses ou ultra-violettes sont projetées sur une lame conductrice mince, elles donnent naissance, sur la face non éclairée de cette lame, à des radiations analogues aux rayons X et aux rayons du radium : Elles sont différentes des rayons cathodiques, puisqu'elles traversent avec facilité les métaux et le carton noir ; elles paraissent posséder des propriétés intermédiaires entre celles des rayons X et celles des rayons omis par le radium. Ce sont les *rayons radio-actiniques*.

— Sur un phénomène observé sur un excitateur dont les boules sont reliées à une bobine de Ruhmkorff. Note de M. Bordier.

Ce phénomène consiste en ce que le potentiel explosif de la bobine peut être modifié par la production d'un dépôt de rosée sur l'une des boules de l'excitateur.

— Action de la self-induction dans la partie ultra-violette des spectres d'étincelles. Note de M. Eugène Néculcéa.

— Sur les chaleurs de dilution du sulfate de soude. Note de M. Albert Colson.

La chaleur de dilution d'un corps donné s'annule à une température fixe pourvu que, sous l'action de la chaleur, elle varie toujours dans le même sens que le taux de la dissolution du corps considéré. Cette condition paraît être remplie par certains sels anhydres dont les hydrates sont très peu stables, tels que les nitrates et les chlorures alcalins. Elle l'est certainement toutes les fois que l'état du corps dissous est indépendant du degré de dilution. Au contraire, elle ne l'est plus si le corps dissous forme des composés dont la constitution ou la proportion varie avec la dilution, car alors la chaleur de dilution est la résultante des chaleurs relatives à chacun des composés. C'est ce qui semble se produire avec le sulfate de sodium.

— Propriétés chlorurantes d'un mélange d'acide chlorhydrique et oxygène. Note de M. Camille Matignon.

Le tellure, l'or, le platine, sous leurs différents états, sont attaqués par le mélange oxygène et acide chlorhydrique, à des températures bien inférieures à la température ordinaire. Ce mélange, comme le faisaient prévoir des considérations théoriques, constitue un agent chlorurant d'une grande généralité. Dans les trois cas cités, son action a été semblable à celle du chlore.

— Sur l'acidité de l'acide pyrophosphorique. Note de M. Giran.

D'après les résultats exposés dans cette note, l'acide pyrophosphorique paraît posséder deux fonctions acide fort et deux fonctions acide faible. Mais il faut aussi remarquer que les deux premiers nombres sont très voisins et les deux derniers presque identiques. Ces résultats s'expliquent aisément par la théorie des combinaisons intramoléculaires émise par M. de Forcrand à propos de l'étude thermique des alcools polyatomiques, des acides bibasiques et de l'acide orthophosphorique. D'après cette théorie, l'acide pyrophosphorique :

$$\begin{matrix}(2)\,(OH)\diagdown & & & & \diagup OH\,(1) \\ & PO & - O - & PO & \\ (4)\,(OH)\diagup & & & & \diagdown OH\,(3)\end{matrix}$$

possède quatre fonctions identiques entre elles. Les deux premières substitutions de Na ont lieu dans les positions (1) et (2) avec formation pour chacune d'elles d'une combinaison intramoléculaire exothermique avec la fonction acide voisine inaltérée ; les dégagements de chaleur doivent donc être identiques et trop forts. Les deux dernières substitutions, en positions (3 et 4) doivent être précédées de la décomposition endothermique des combinaisons intramoléculaires ; il en résulte des dégagements de chaleur identiques et trop faibles. La véritable acidité de l'acide pyrophosphorique s'obtient en prenant 54,11. C'est un nombre supérieur à celui qui représente l'acidité moyenne de l'acide orthophosphorique (49,20). L'acide pyrophosphorique est donc un acide tétrabasique possédant quatre fonctions acide fort, toutes identiques entres elles.

— Déplacement des bases fortes par l'oxyde cuivrique ammoniacal. Note de M. Bouzat.

La base complexe contenue dans les solutions ammoniacales d'hydrate de cuivre est une base très forte, elle déplace à peu près intégralement l'ammoniaque de ses sels ; elle donne lieu à des équilibres avec la potasse ; en liqueur concentrée et fortement ammoniacale, elle précipite la plus grande partie de la chaux.

— Sur la migration phénylique du phényléthylène et de ses dérivés. Note de M. Tiffeneau.

En résumé il se produit dans le phényléthylène, de même que dans l'anéthol et dans le phénylpropylène, une migration du groupe phénylique : il en est de même du styrolène lorsque l'on soumet les iodhydrènes de ces composés à l'action de HgO et de $AgAzO^3$. En outre, le groupe tolyle migre plus facilement que le C^6H^5. En effet, l'iodhydrine du phényltolyléthylène fournit, sous l'influence des réactifs sus-indiqués, la paraxylphénylcétone et non la paratolylbenzylcétone.

— Action du chlorure de sélényle sur l'érythrite. Note de MM. Chabrié et Jacob.

D'après les faits signalés dans cette note, la déshydratation subie par l'érythrite sous l'action du chlorure de sélényle se fait entre les groupes d'alcool primaire et la fixation du sélénium se fait par les groupes d'alcool secondaire.

— Sur dibenzoylhydrazobenzène. Note de M. Freundler.

Le produit de décomposition du chlorure de diazobenzène par le chlorure de cuivre et la poudre de cuivre n'est pas le dibenzoylhydrazobenzène, comme l'avaient indiqué MM. Biehringer et Busch, mais de la benzanilide.

— Dérivés acylés de l'acide isopyromucique : acétate, benzoate, pyromucate d'isopyromucyle. Note de M. G. Chavanne.

L'acétate d'isopyromucyle est en gros cristaux fusibles à 28°. Le benzoate fond à 85°, le pyromucate est en aiguilles très fines fondant à 99°. Ces éthers s'obtiennent par l'action des chlorures des acides correspondants sur l'acide isosyromucique.

— Analyse chimique du *Piper Famechoni*. Heckel ou poivre de Kissi (Haute-Guinée). Note de M. A. Barillé.

Il résulte de ces recherches que le *Piper Famechoni* est un poivre à pipérine ; s'il paraît *a priori* voisin du *Piper Kissii*, il s'en distingue par sa composition chimique et par ses caractères botaniques.

— Sur les phénomènes de migration chez les plantes ligneuses. Note de M. G. André.

— Sur la composition du lait de brebis Note de MM. Trillat et Forestier.

L'extrait du lait de brebis est considérable ; il s'élève fréquemment à 200 grammes par litre, quelquefois même ce chiffre est dépassé, tandis que le lait de vache, considéré comme très riche, dépasse rarement 160-165 grammes. La différence porte sur la matière grasse et la caséine dont le poids par litre atteint souvent 70 à 80 grammes par litre pour la première et 55 à 70 pour la seconde. Le poids des cendres atteint consommera 9 grammes et même 10 grammes par litre.

— Sur le dosage de l'azote organique dans les eaux. Note de M. Causse.

Le dosage de l'azote organique a été effectué par destruction du composé azoté qui est séparé sous forme de combinaison barytique insoluble et détermination ultérieure de l'ammoniaque Or, il résulte des essais faits sur de l'eau du Rhône que la quantité d'azote organique est minimum en hiver et maximum en juin et octobre.

— Analyse du mode d'action des lécithines sur l'organisme animal. Note de MM. A. Desgrez et Aly Zaky.

— Sciagrammes orthogonaux du thorax ; leur emploi pour la localisation des anomalies et pour la mensuration des organes. Note de M. Guilleminot.

— La sécrétion physiologique du pancréas ne possède aucune action digestive propre vis-à-vis de l'albumine. Note de MM. Delezenne et Frouin.

— Physiologie du cœur chez les colonies Diplosomes (Ascidies composées). Note de M. Antoine Pizon.

— Sur la notion de profondeur appliquée aux gisements métallifères africains. Note de M. de Launay.

— Sur la présence du terrain carboniférien dans le Tidikelt (archipel tonatien) Sahara. Note de M. G. B. M. Flamand.

— Reproduction des figures paléolithiques peintes sur les parois de la grotte de Font-de-Gaume (Dordogne). Note de MM. Capitan et Breuil.

— Sur les matières colorantes des figures de la grotte de Font-de-Gaume. Note de M. Moissan.

Les couleurs employées pour les peintures de la grotte de Font-de-Gaume sont des ocres formés d'oxyde de manganèse et d'oxydes de fer.

— Le cyclone de Javaugues (Haute-Loire), du 3 juin 1902. Note de M. Brunhes.

— M. Balland adresse un tableau d'analyses des maïs des colonies françaises provenant de l'Exposition internationale de 1900. D'après les résultats de ces analyses et ceux obtenus en 1896 avec les maïs du marché français, on est conduit à cette conclusion que, malgré la diversité des modes de culture et les différences des climats, les graines de maïs présentent une composition chimique beaucoup plus uniforme que celle des blés.

— M. Dauvé adresse une note « sur l'hydrogène naissant ».

Séance du 30 juin. — Sur la structure et l'histoire de l'écorce humaine : observations suggérées par le cinquième et le sixième fascicule de l'Atlas photographique de la Lune publié par l'Observatoire de Paris, par MM. Lœvy et Puiseux.

— Nouvelles recherches sur l'hydrure de silicium. Note de MM. Moissan et Smiles.

L'hydrure de silicium liquide a pour formule Si^2H^6 ; il correspond à l'éthane, est spontanément inflammable en présence de l'air et possède des propriétés réductrices très énergiques. Il décompose avec violence le tétrachlorure de carbone et l'hexafluorure de soufre.

— Sur quelques propriétés nouvelles du silicium amorphe. Note de M. Moissan et Smiles.

Le silicium amorphe obtenu par décomposition du siliciure d'hydrogène liquide Si^2H^6 par l'étincelle d'induction est très réducteur ; il réduit le permanganate de potassium, une solution de sulfate de cuivre à l'ébullition et une solution de bichlorure de mercure à 50 et 60° C.

— Sur l'appendicite et ses causes. Note de M. Lannelongue.

L'appendicite n'est pas une maladie nouvelle, on peut la retrouver sur des momies, de la XIe dynastie des Pharaons d'Egypte, c'est-à-dire il y a 5000 ans. Elle est due à plusieurs causes, dont l'une des principales est la présence d'helminthes et surtout des œufs d'helminthes dans l'appendice.

— Action des rayons X sur de très petites étincelles électriques. Note de M. R. Blondlot.

— M. Schiaparelli est nommé associé étranger en remplacement de M. Nordenskiöld, décédé, par 42 voix contre 5, attribuées à M. Langley, et 4 à M Agassiz.

— M. le Secrétaire perpétuel signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance, le troisième volume (première partie) de « La face de la terre », important ouvrage de M. Ed. Suess, traduit et enrichi par M. Emmanuel de Margerie.

— Sur une classe d'équations exponentielles. Note de M. Ivan Fredholm.

— Sur l'intégration des systèmes différentiels intégrables. Mote de M. E. Cartan.

— Sur les moteurs à injection. Note de M. Lecornu.

— Sur la liquéfaction de l'air par détente avec travail extérieur récupérable Note de M. Claude.

L'auteur est arrivé à produire économiquement la liquéfaction de l'air atmosphérique au moyen de la détente effectuée par une machine à tiroir. La machine fonctionnant sous une pression de 28 à 30 atmosphères avec un indice d'admission de 1/5 à une vitesse de 230 tours à la minute développe une puissance utile de 6 à 7 chevaux absorbés par une dynamo et fournit environ 20 litres à l'heure d'air liquide, pour une puissance réelle aux compresseurs légèrement supérieure à 30 chevaux.

— Remarques à propos de la note de M. Claude par M. d'Arsonval.

M. d'Arsonval fait remarquer que M. Claude est arrivé à la solution d'un problème qui avait pu être mené à bonne fin par des expérimentateurs tels que William Siemens, Solvay, et qui paraissait insoluble pratiquement à M. Linde lui-même.

— M. Cailletet, à la suite de la communication de M. d'Arsonval, rappelle à l'Académie qu'il a déjà eu l'honneur de l'entretenir déjà d'expériences qu'il poursuit en ce moment avec M. Leblanc dans le but d'obtenir la liquéfaction industrielle de l'air. Ce dernier préalablement comprimé vers 12 ou 15 atmosphères est lancé dans une turbine de grande vitesse où il se liquéfie en se détendant.

— Précautions à prendre en radiographie avec les bobines Rhumkorff. Note de MM. Infroit et Gaiffe.

— Action de la self-induction dans la partie extrême ultra-violette des spectres d'étincelles. Note de M. Eugène Néculcéa.

— Sur la vitesse des ions d'une flamme salée. Note de M. Georges Moreau.

— Sur le magnétisme des ferro siliciums. Note de M. Jouve.

Les courbes représentant les résultats des déterminations électromagnétiques faites sur les ferro siliciums présentent deux chutes brusques dans leur continuité aux environs de 20 % de silicium ainsi que de 33 %. Entre ces deux points, c'est-à-dire entre 5 et 20 % et entre 20 et 36 %, la courbe est sensiblement une droite, c'est-à-dire qu'en dehors de ces deux points 20 et 33 l'influence d'un électro-aimant sur ces alliages est proportionnelle à leur richesse en silicium. Or, ces deux points d'inflexion correspondent aux composés définis du silicium avec le fer Fe^2Si et FeSi.

— Centre de gravité des accords binaires. Note de A. M. Guillemin.

— Sur les azotites doubles d'iridium. Note de M. Leidié.

Il résulte de cette note :

1°) Que pour préparer l'azotite $Ir^2K^6(AzO^2)^{12}$ pur il faut partir du sulfate de sesquioxyde d'iridium. L'azotite de Gibbs était un choroazotite, il partait du chloroiridate ou du chloroiridite et de l'azotite de potassium, le composé que Lang avait obtenu était une sorte de laque de composition variable, combinaison d'azotite double et de chlorure de potassium, teintée de chloroazotite.

2°) L'azotite double de sodium et de d'iridium peut être obtenu avec le sulfate de sesquioxyde d'iridium et l'azotite de sodium. Toutefois les combinaisons insolubles de Gibbs et Lang n'ont pu être obtenues ; il est probable que leurs sels de sodium contenaient des sels de potassium.

3°) L'azotite double d'iridium et d'ammonium qui n'avait pas été préparé s'obtient par double décomposition. C'est une poudre blanche un peu soluble dans l'eau froide, complètement insoluble dans les solutions saturées de AzH^4Cl.

M. Leidié n'a pu arriver au moyen des chlorures d'iridium et des azotites de barym, de mercure et d'argent, à reproduire exactement les composés décrits par Lang ni ceux décrits par Gibbs.

— Sur la constitution des aloïnes, comparaison avec celle des glucosides. Note de M. E. Léger.

Dans l'action de bioxyde de sodium sur la barbaloïne et l'isobarbaloïne, il se forme un aldopentose méthylé en même temps que de la méthylisoxy-chrysazine. Ces aloïnes semblent donc appartenir à une nouvelle classe de corps ; les glucosides non dédoublables par les acides dilués.

— Sur deux sucres nouveaux retirés de la manne, le mannéotétrose et le manninotriose. Note de M. Tanret.

La solution aqueuse de manne traitée par de l'alcool fort, de manière à obtenir de l'alcool à 70°, retient deux sucres : le mannéotétrose et le manninotriose. On sépare ces deux sucres en fractionnant par l'alcool la précipitation de leur solution additionnée de baryte. Le manninotriose, qui est réducteur, s'accumule dans les premières portions et le mannéotétrose, qui ne l'est pas, dans les dernières.

Le mannéotétrose cristallise anhydre ou avec 4, 5 molécules d'eau. Par hydrolyse il se dédouble en 2 mol. de galactose, 1 mol. de glucose et 1 mol de lévulose. Les cristaux sont clinorhombiques. Il est dextrogyre $\alpha_D + 133°,85$ pour le sucre à 4,5 H^2O soit $\alpha_D = 150°$, pour le sucre anhydre.

Le manninotriose n'a pu être obtenu nettement cristallisé, il est dextrogyre $\alpha_D = + 167°$. Il se dédouble par hydrolyse en 2 mol. de galactose et 1 mol. de glucose, c'est donc un triose. Oxydé par le brome il donne de l'acide manninotrionique. Cet acide chauffé avec les acides fixe de l'eau et se dédouble en 2 mol. de galactose et 1 mol. d'acide gluconique.

— Action du sulfure de carbone sur les aminoalcools polyvalents. Note de MM. Maquenne et E. Roux.

Le sulfure du carbone attaque les polyoxyamines, à chaud en donnant des combinaissns cycliques a un seul atome de soufre qui appartiennent vraisemblablement à la famille des oxazolines. M. Gabriel avait obtenu des corps analogues avec les amines bromées. Ces composés résultent de l'anhydrisation d'acides dithio carbamiques : MM. Franchimont et Lublin ont préparé des dérivés de même genre par l'action de l'ethanolamine sur le chloroformiate de méthyle. Le produit obtenu ainsi dérive d'un acide oxycarbonique ; ceux préparés par MM. Maquenne et Roux se forment aux dépens d'acides monothiocarbamiques.

— Sur le dosage de la lécithine dans le lait. Note de MM. Bordas et de Raczkowski.

Le procédé consiste à extraire la matière grasse phosphorée du lait sans entraîner de notables proportions de beurre, de former avec cette graisse une combinaison saline de laquelle on sépare les acides gras ; d'oxyder complètement l'acide phosphoglycérique ainsi séparé et doser ensuite l'acide phosphorique résultant de cette oxydation.

— Mécanisme de synthèse de la leucine. Note de MM. A. Vila et E. Vallée.

La synthèse d'une leucine $C^6H^{13}AzO^2$ s'obtient en partant de l'aldéhyde éthylméthylacétique que l'on transforme en valéral ammonium, puis on met ce composé en contact avec l'acide cyanhydrique pour préparer un nitrile basique, puis ce dernier est hydrolysé par l'acide chlorhydrique.

— Sur l'application de l'air chaud comme procédé de chauffage des liquides pulvérisés non volatils. Note de M. J. Glover.

— Variations de l'état de réfraction de l'œil humain suivant l'éclairage. Note de M. Auguste Charpentier.

— Sur les effets de la section des canaux semi-circulaires, au point de vue de leur excitation et de leur paralysie. Note de M. Louis Boutan.

— Sur le cerveau du Phascolome. Note de M. Marcel A. Hérubel.

— De l'existence d'éléments précurseurs des tubes criblés chez les Gymnospermes Note de M. G. Chauveaud.

— Sur la densité des eaux océaniques. Note de MM. Thoulet et Chevallier.

— M. Stodolkiewitz adresse une note « Sur les intégrales de premier ordre des équations différentielles partielles de second ordre.

Liste des candidats présentés par la section d'anatomie et zoologie pour la place devenue vacante par le décès de M. Filhol : 1° M. Bouvier ; 2° M. Menneguy ; 3° MM. Blanchard (Raphaël), Fr. Houssay, Oustalet ; 4° MM. Ch. Janet, A. Pizon.

SOCIÉTÉ INDUSTRIELLE DE MULHOUSE

Procès-verbaux des séances du comité de chimie

Séance du 9 mai 1902.

Rapport de M. Camille Favre sur le pli cacheté n° 629 déposé par Horace Kœchlin, le 10 septembre 1890, concernant les procédés énumérés au sommaire. — Le rapporteur examine les procédés proposés par l'auteur et rend compte des applications qui en ont été faites dans la maison de Lœrrach. Il propose leur insertion au Bulletin suivie de son rapport. — Le comité remercie M. Favre de son étude et se rallie à ses conclusions.

Le comité demande que les titres de ces différents procédés soient maintenus dans le Bulletin tels qu'ils se trouvent au sommaire et soient reproduits plus tard intégralement dans la Table des matières du Bulletin, bien que l'ensemble de ces travaux se soit trouvé réuni dans le même pli cacheté.

Action de la lumière sur les carbonylferrocyanures. — M. Georges Wyss étudie les réactions qui prennent naissance lorsqu'on expose une solution du sel potassique à l'action des radiations solaires. Des échantillons accompagnent cette note. — Le comité vote l'insertion de la communication de M. Wyss au procès-verbal :

Carbonylferrocyanures. — Lorsqu'on expose une solution du sel potassique à la lumière solaire (voir ma note au comité de chimie du 4 octobre 1899), les réactions qui prennent naissance sont variables suivant les conditions qu'on choisit.

C'est en solution alcaline que la transformation est la plus simple. Il se produit, au contact de l'air, de l'oxyde de carbone, qui se dégage, et du prussiate avec formation d'oxyde ferrique.

La solution neutre se colore à la longue, elle verdit, puis bleuit et dépose un produit constitué par un cyanure complexe de fer et de potassium. Le précipité, séparé du liquide lavé à fond, se dissout, en effet, en partie dans les alcalis et abandonne du peroxyde hydraté, tandis que la solution donne toutes les réactions du prussiate.

Il s'est trouvé, en l'étudiant de plus près, que cette décomposition s'atténue au fur et à mesure que le prussiate prend naissance et qu'elle s'arrête finalement bien avant la décomposition totale du carbonyldérivé.

Ce n'est qu'en couches minces qu'elle a lieu avec quelque activité, exposée en vases de gros diamètre, elle s'observe moins bien et devient presque nulle en couches très profondes.

La décomposition simultanée à la lumière du prussiate formé met obstacle à l'étude quantitative de ces réactions.

Celle du carbonylferrocyanure ferrique s'observe le mieux en imprégnant le papier à filtrer avec la pâte de ce colorant, très diluée dans l'eau. Séché à l'air et exposé aux rayons solaires, la coloration du papier teint en violet disparaît rapidement pour faire place à la nuance bleue, qui est celle du ferri-ferrocyanure.

La sensibilité de ces composés à la lumière avait été remarquée aussi par M. H. Danert, Neuss-s/R, lequel m'a fait part, en novembre 1899, de quelques-unes de ses observations, qui concordent avec les miennes.

Mordançage de la laine au moyen du sulfate d'alumine additionné d'acide lactique. Pli cacheté n° 1275, du 26 juillet 1901, déposé par M. Düring. — L'auteur remplace avec avantage les tartrate et oxalate d'alumine par les doses suivantes comptées sur le poids du tissu :

5 % sulfate d'alumine,
5 % acide lactique.

Il prétend obtenir de cette façon, sur laine, un rouge d'alizarine plus vif ; en même temps la fibre conserverait toutes ses qualités de résistance et de souplesse. On peut teindre en un seul bain en réunissant la matière colorante et le mordant dans la même liqueur. — L'examen de ce pli est renvoyé à M. Alfred Abt.

Noir d'aniline sur fibre animale. — M. Reisz adresse à la Société industrielle un pli cacheté renfermant l'exposé de son procédé. L'auteur demande qu'il soit examiné par quelques membres du comité de chimie dont l'avis sur la valeur industrielle de cette nouvelle méthode lui serait communiqué. Il désire, en outre, que cet examen reste secret, de façon à éviter la divulgation du procédé.

Bien que très honoré d'une pareille preuve de confiance, le comité ne saurait accepter cette proposition qui pourrait placer quelques-uns de ses membres dans une position délicate, et il se voit forcé de décliner une demande à laquelle il ne saurait faire droit sans s'écarter des traditions établies et des règles qui ont, de tout temps, été admises dans la Société.

Enlevage bleu d'indanthrène sur tissu plaqué en tannin. Pli n° 1297, du 2 novembre 1901, déposé par M. Tigerstedt. — On imprime :

25 grammes indanthrène,
125 grammes épaississant british gum, dextrine et soude caustique,
100 grammes soude caustique à 48° Bé,
10 grammes glace,

on vaporise 2 1/2-4', lave et teint dans un mélange de safranine, d'auramine et de vert méthylène. On obtient ainsi un fond bistre clair plus ou moins vif sur lequel se détache l'enlevage bleu. — L'examen de ce pli est renvoyé à M. Romann.

Réserve au nitrate d'ammoniaque sous bleu d'indanthrène. Pli n° 1302, du 9 novembre 1901, déposé par M. Tigerstedt. — L'auteur obtient un blanc réserve, de très bonne qualité, avec le nitrate d'ammoniaque. — L'examen de ce pli est renvoyé à M. Romann.

Projet d'adjonction au comité d'une section de photographie. — La lettre suivante est adressée par M. Wehrlin au comité de chimie :

« Mulhouse, 19 avril 1902.

« Monsieur le secrétaire du comité de chimie,

« J'ai l'honneur de vous proposer, d'accord avec plusieurs de nos collègues, la création d'un comité ou d'une commission qui s'occuperait de tout ce qui concerne la photographie. Vous trouverez, ci-après, l'exposé des motifs qui militent en faveur de notre proposition.

« Recevez, Monsieur le secrétaire, l'assurance de mes sentiments très dévoués.

« A. Wehrlin. »

« Le comité de photographie a pour but l'étude de la photographie et de ses applications artistiques, scientifiques et industrielles.

« Le récent travail de MM. Rolffs sur la photogravure appliquée à la gravure des rouleaux d'impression amènera certainement d'autres découvertes dans cette branche de la photographie appliquée à l'industrie.

« D'autre part, une voie nouvelle vient d'être ouverte par le remarquable travail du Dr R. Neuhaus sur la photographie directe des couleurs au moyen de diverses matières colorantes telles que le bleu méthylène, la safranine, etc., etc. Les nombreuses recherches à faire dans cette voie sont autant du domaine de la chimie que de la photographie.

« Le comité de photographie aurait encore à s'occuper de l'essai des nombreux produits chimiques, souvent très intéressants, et qui concernent spécialement la photographie.

« Le comité, composé de membres du comité de chimie, de mécanique et d'histoire naturelle, s'occuperait avant tout des applications de la photographie à l'industrie. Ces applications sont nombreuses, mais ne sont guère étudiées faute de temps et d'hommes compétents. »

« Le comité de photographie se composerait de membres actifs et de membres adhérents ne faisant pas partie de la Société industrielle (comme pour le comité d'histoire naturelle).

« Il se réunirait tous les mois sous la présidence d'un de ses membres.

« La cotisation de 12 marks par an servirait exclusivement au paiement de l'abonnement des périodiques, à l'achat de livres et de matériel photographique.

« Les publications périodiques et les livres viendraient s'ajouter à la bibliothèque léguée à la Société industrielle par M. Pabst.

« Les procès-verbaux du comité de photographie ne seraient pas publiés dans les Bulletins de la Société, mais simplement consignés dans un registre spécial.

« Tous les travaux du comité seront soumis au comité de chimie qui décidera s'il y a lieu de les publier dans le Bulletin.

« Le comité de photographie pourra organiser des Expositions et prendre part à des Expositions étrangères.

« Le comité organisera, chaque année, une ou deux excursions photographiques.

« En cas de dissolution du comité de photo, tout l'actif sera versé à la Société industrielle. »

Le comité, en présence de la demande formulée par M. Wehrlin au nom d'un groupe de membres de la Société industrielle faisant partie, pour la plupart, du comité de chimie, déclare ne voir aucun inconvénient à la création d'une section de photographie, sous le patronage du comité de chimie, dans les conditions indiquées par M. Wehrlin. Cette section offrirait, entre autres, l'avantage de constituer une commission toute formée à laquelle on pourrait renvoyer toutes les questions ressortissant de la photographie, notamment celles qui intéressent la photogravure des rouleaux.

Le comité, en conséquence, appuie, auprès du conseil d'administration, la demande de M. Wehrlin.

Catalogues de MM. Radiguet et Massiot — Ces catalogues sont déposés à la bibliothèque, à la disposition des membres.

CORRESPONDANCE

Au *Moniteur Scientifique*, à Paris.

Monsieur le Directeur,

Nous lisons dans votre estimable publication, année 1902, page 30, les lignes suivantes :

« A l'heure actuelle, l'outremer est presque totalement abandonné dans le traitement du papier ».

Nous concluons qu'un faux renseignement a dû vous induire en erreur, car nous pouvons vous assurer que la demande de nos outremers résistants aux acides, spéciaux pour papeteries, n'a nullement diminué ces dernières années, et ceci, aussi bien pour la France que pour l'Etranger.

Nous espérons donc que, dans l'intérêt général, il vous sera possible de modifier le passage cité plus haut.

Veuillez agréer, Monsieur, l'expression de nos sentiments distingués.

Deschamps frères.

Monsieur le Dr Quesneville, Paris.

Je prends la liberté de vous écrire ces quelques lignes au sujet de l'article paru sur « l'Oxyline ». Dans le dernier numéro du *Moniteur Scientifique* (page 496). Les auteurs de l'article disent qu'on ne peut blanchir avec les hypochlorites alcalins et l'eau de javel sans risque de former de l'oxycellulose par l'action de la *base libre* qui se trouve *toujours* dans ces produits. Je veux simplement dire que cette assertion est inexacte, on peut fabriquer industriellement de *l'hypochlorite de soude ne renfermant pas de soude libre* et par suite pouvant s'employer sans crainte pour le blanchiment ; notre maison en fournit d'une façon suivie à un certain nombre d'industriels qui en sont très satisfaits.

J'ajouterai que contrairement à une opinion généralement admise, ces *produits neutres* sont relativement *très stables* ; nous pouvons en garantir la conservation pendant un minimum de 3 mois (nous accordons cette garantie depuis plusieurs années, sans mécompte, aux compagnies de chemin de fer P.-L.-M., Orléans, etc.), qui nous achètent l'hypochlorite de soude pour la désinfection de leur matériel, en exécution de la loi de police sanitaire du 1er avril 1898.

Nous serions fort heureux s'il vous était possible de publier tout ou partie de cette petite rectification, et, d'avance, nous vous présentons nos remercîments.

Je vous prie d'agréer, Monsieur Quesneville, nos respectueuses salutations.

Cotelle et Dégosses.

LE MONITEUR SCIENTIFIQUE-QUESNEVILLE

JOURNAL DES SCIENCES PURES ET APPLIQUÉES

TRAVAUX PUBLIÉS A L'ÉTRANGER

COMPTES RENDUS DES ACADÉMIES ET SOCIÉTÉS SAVANTES

QUARANTE-SIXIÈME ANNÉE

QUATRIÈME SÉRIE. — TOME XVIe — IIe PARTIE

Livraison 729 SEPTEMBRE Année 1902

SYNTHÈSES DANS LE GROUPE DE LA TROPINE

SYNTHÈSE DU TROPILIDÈNE

Par M. **Richard Willstätter** (1).

Partie théorique

Des bases de la série de la tropine, on a retiré, par la séparation du groupement aminé, deux carbures d'hydrogène non saturés à 7 atomes de carbone, savoir le *tropilidène* C^7H^8 et l'hydrotropilidène C^7H^{10}.

A. Ladenburg obtint le tropilidène par distillation de l'iodométhylate de méthyltropine sur la potasse et G Merling observa plus tard la formation facile de ce carbure dans la méthylation ultime de la tropidine, c'est-à-dire dans la distillation de l'hydrate d'oxyde de méthyltropidine méthylammonium ; l'équation de la réaction est

$$C^7H^9 . Az(CH^3)^3OH = C^7H^8 + Az(CH^3)^3 + H^2O.$$

D'une manière analogue, l'hydrotropidine saturée ou tropane, donna par sa décomposition, suivant la réaction d'Hofmann, le carbure d'hydrogène contenant deux atomes d'hydrogène de plus, l'*hydrotropilidène*.

Il y a quelques années, la décomposition de l'acide tropique en acide pimélique normal conduisit à envisager les bases tropiques, et leurs produits de décomposition exempts d'azote, comme contenant une chaîne à 7 atomes de carbone ; par suite, le tropilidène et l'hydrotropilidène seraient des carbures d'hydrogène cycliques à 7 atomes de carbone, le premier, le cycloheptatriène, le dernier, le cycloheptadiène.

La synthèse de ces deux carbures a confirmé cette manière de voir.

La subérone ou cycloheptanone est le point de départ de cette synthèse. On l'obtient d'après les recherches de Dale, Schorlemmer, Spiegel, Markownikoff et autres, par la distillation du sel de calcium de l'acide subérique. On prépare d'ailleurs cet acide, à partir de l'acide glutarique, par la synthèse électrolytique de Crum Brown et J. Walker.

Markownikoff a déjà préparé, à partir de cette cétone, le carbure d'hydrogène à une liaison double, en faisant réagir la potasse alcoolique sur l'iodure de subéryle. Dans l'obtention du cycloheptène, je suivis, d'une part, cette indication, d'autre part, je me frayai un chemin par l'oxime en méthylant à fond la subérylamine (aminocycloheptane) produit de réduction de la subéroxime. C'est, d'ailleurs, là un procédé qui peut se recommander en général, pour la préparation des carbures d'hydrogène non saturés à partir des cétones. Je dois d'ailleurs signaler que j'eus aussi à autoriser d'autres modes d'obtention de ce carbure non saturé, car j'avais à en employer de grandes quantités. Une quantité notable fut obtenue par la décomposition de la cocaïne. L'anhydroecgonine donne en particulier l'acide cycloheptatriènecarbonique qui fut réduit à l'état d'acide cycloheptane carbonique ; à partir de l'amide de cet acide saturé, j'obtins l'aminocycloheptane d'après la réaction d'Hofmann, en la traitant par l'hypobromite de potassium. Cet aminocycloheptane fut soumis à la méthylation ultime.

Formation du cycloheptadiène à partir de la subérone. — L'introduction dans la chaîne fermée à 7 atomes de carbone de la deuxième liaison double ne fut obtenue qu'avec de grandes difficultés. Les procédés connus pour la formation des oléfines ne réussissent pas ici et il n'y a pas de méthodes sûres pour passer des oléfines aux dioléfines et aux trioléfines.

W. Markownikoff a déjà fait des recherches pour l'obtention de l'heptaméthylèneterpène. Il fit agir la quinoléine sur le dibromure de cycloheptène, mais n'obtient que le cycloheptène ; il y eut enlèvement de brome, mais non d'acide bromhydrique comme il l'espérait.

Ceci est en accord avec les résultats d'expérience obtenus le plus souvent avec les dibromures ana-

(1) *Ann. der Chemie*, t. CCCXVII, p. 204-265, 1901.

logues. Un peu plus tard, Markownikoff, dans une communication provisoire qui parut malheureusement avec des données un peu imprécises, en langue russe, publia une deuxième expérience qui consistait dans l'action de la potasse alcoolique sur le dibromure de cycloheptène. Il trouva ainsi un carbure bouillant à 120-121, ayant pour formule brute C^7H^{10} et une constitution douteuse. Mais d'après la description qu'en donne Markownikoff il est différent du cycloheptadiène. En particulier, il réagit facilement sur le sodium et forme un sel, duquel il peut être régénéré facilement ; de plus, il se polymérise facilement ; ces deux caractères ne s'appliquent pas au carbure qui sera ici décrit.

D'ailleurs, je ne pus obtenir ce composé, dans le traitement d'une quantité considérable de dibromure de cycloheptène d'après les données de Markownikoff.

Comme produit principal on obtient l'éther éthylique d'un alcool non saturé (éther éthylique du Δ^2-cyclohepténol) dont la formation se comprend facilement d'après l'équation

$$\begin{array}{l} CH^2 - CH^2 - CHBr \\ | \qquad\qquad\qquad | \\ | \qquad\qquad\qquad CHBr + KOH + KOC^2H^5 = \\ | \qquad\qquad\qquad | \\ CH^2 - CH^2 - CH^2 \end{array} \begin{array}{l} CH^2 - CH^2 - CH - OC^2H^5 \\ | \qquad\qquad\qquad | \\ | \qquad\qquad\qquad CH \\ | \qquad\qquad\qquad \| \\ CH^2 - CH^2 - CH \end{array} + 2\,KBr + H^2O.$$

A côté, on obtient en quantité moindre d'un carbure d'hydrogène qui ne répond pas à la description que donne Markownikoff ; en particulier, il ne réagit pas sur le sodium et ne fixe que 2 atomes de brome ; aussi c'est vraisemblablement un peu de cycloheptène régénéré. Il paraît douteux que l'on puisse avoir ainsi la matière première nécessaire à une recherche étendue.

Harries, peu après ma communication préliminaire sur la synthèse du tropilidène, a fait paraître un nouveau mode de préparation des carbures d'hydrogène à deux liaisons éthyléniques. Il repose sur ce fait que les diamines obtenues par réduction des dioximes, des aminooximes, ou des oxaminooximes perdent de l'ammoniaque quand on chauffe leurs phosphates. Il n'est pas établi que la méthode soit applicable aussi aux cétones cycliques comme la subérone, si toutefois il est possible, tout d'abord, de transformer les cétones saturées en cétones non saturées αβ, étudiés par Harries dans des recherches remarquables, et de transformer ces dernières en diamines nécessaires au moyen des produits d'addition avec l'hydroxylamine.

En admettant que l'on puisse obtenir de telles diamines, je tiens cependant aussi comme très praticable l'obtention des carbures à deux liaisons éthyléniques au moyen de la méthylation à fond, opération plusieurs fois répétée dans ce but dans le cours de ce travail.

La transformation du cycloheptène en cycloheptadiène réussit également en se servant de l'action de la diméthylamine en solution dans un solvant quelconque, sur le dibromure de cycloheptène.

On obtient ainsi une base non saturée, le Δ^2-diméthylaminocycloheptène dont la constitution s'obtient avec toute certitude par la considération de deux autres modes de formation qui seront examinés plus loin. L'équation de la réaction est la suivante :

$$\begin{array}{l} CH^2 - CH^2 - CHBr \\ | \qquad\qquad\qquad | \\ | \qquad\qquad\qquad CHBr + 2\,AzH(CH^3)^2 = \\ | \qquad\qquad\qquad | \\ CH^2 - CH^2 - CH^2 \end{array} \begin{array}{l} CH^2 - CH^2 - CH.\ Az(CH^3)^2HBr \\ | \qquad\qquad\qquad | \\ | \qquad\qquad\qquad CH \\ | \qquad\qquad\qquad \| \\ CH^2 - CH^2 - CH \end{array} + AzH(CH^3)^2HBr.$$

Cette base fixe l'iodure de méthyle et donne alors un hydrate d'ammonium qui se décompose par distillation en cycloheptadiène et triméthylamine :

$$\begin{array}{l} CH^2 - CH^2 - CH.\ Az(CH^3)^3.\ OH \\ | \qquad\qquad\qquad | \\ | \qquad\qquad\qquad CH \\ | \qquad\qquad\qquad \| \\ CH^2 - CH^2 - CH \end{array} = Az(CH^3)^3 + H^2O + \begin{array}{l} CH^2 - CH^2 = CH \\ | \qquad\qquad\qquad | \\ | \qquad\qquad\qquad CH \\ | \qquad\qquad\qquad \| \\ CH^2 - CH^2 - CH \end{array}$$

Ce carbure a même point d'ébullition, même densité, mêmes propriétés que l'hydrotropilidène. Il lui est donc identique.

Formation du cycloheptadiène à partir de l'acide cycloheptène carbonique. — Avant d'aller plus loin dans la constitution du cycloheptadiène, je mentionne un deuxième mode de synthèse de ce corps auquel je suis parvenu avant que mes recherches sur le cycloheptène m'aient conduit au but. Il consiste dans le passage de l'acide Δ^2-cycloheptènecarbonique à la Δ^2-cycloheptèneamine.

L'acide Δ^2-cycloheptènecarbonique fut obtenu par Ernhorn et Willst¨tter en réduisant par l'amalgame de sodium à froid l'acide (δ)-cycloheptatriènecarbonique fondant à 32° dont la constitution n'était pas encore connue et qui était décrit sous la dénomination erronée d'un acide Δ^2-éthylcyclopentènecarbonique. W. Braren et E. Büchner obtinrent, par le même procédé, l'acide à partir de l'acide β-cycloheptatriènecarbonique fondant à 55° que Büchner a préparé à partir de l'acide pseudophénylacétique.

Tandis que des résultats de Ernhorn et Willstätter il me paraît découler naturellement que le produit de réduction est un acide Δ^2, Büchner ne considère pas encore cela comme certain.

C'est alors que fut faite la synthèse de l'acide Δ^2-cycloheptènecarbonique à partir de la subérone afin d'écarter ce doute sur sa constitution.

L'acide Δ^1-cycloheptènecarbonique qui se forme facilement à partir de l'acide oxysubérane-carbonique de Spiegel, mais qui fut extrait pour ces recherches des produits de décomposition de la cocaïne, donne

par chauffe avec le mélange d'acides acétique et bromhydrique, l'acide β bromocycloheptanecarbonique saturé. Celui-ci abandonne par chauffe avec de la quinoléine de l'acide bromhydrique et donne un mélange d'acides Δ¹ et Δ²-cycloheptènecarbonique. Ce dernier en moindre quantité

$$\begin{array}{l} CH^2 - CH^2 - CH - COOH \\ | \qquad\qquad\quad | \\ | \qquad\qquad CHBr \\ | \qquad\qquad\quad | \\ CH^2 - CH^2 - CH^2 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} CH^2 - CH^2 - C - COOH \\ | \qquad\qquad \| \\ | \qquad\qquad CH \\ | \qquad\qquad | \\ CH^2 - CH^2 - CH^2 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} CH^2 - CH^2 - CH - COOH \\ | \qquad\qquad\quad | \\ | \qquad\qquad\quad CH \\ | \qquad\qquad\quad \| \\ CH^2 - CH^2 - CH \end{array}$$

En séparant l'acide Δ¹ régénéré, et en répétant plusieurs fois la même suite d'opérations, je réussis finalement à transformer 30 °/₀ de la matière mise en œuvre en acide Δ² et à obtenir ce dernier à l'état pur par cristallisations fractionnées.

La méthode de Fittig, c'est à-dire la transformation en la γ-lactone isomère, par chauffe avec l'acide sulfurique, rend possible la preuve directe de l'existence de l'acide Δ²-cycloheptènecarbonique dans le mélange. La formation de cette lactone bien caractérisée et cristallisée confirme aussi la place adoptée pour la double liaison dans le produit de la réaction.

L'amide de l'acide Δ² donne par l'action de l'hypobromite de potassium, suivant le procédé Hofmann, modifié par von Hoogewerff et van Dorp, le Δ²-aminocycloheptène à l'état pur. L'équation de la réaction est

$$\begin{array}{l} CH^2 - CH^2 - CH - CO.\,AzH^2 \\ | \qquad\qquad\quad | \\ | \qquad\qquad\quad CH \\ | \qquad\qquad\quad \| \\ CH^2 - CH^2 - CH \end{array} + NaOBr + 2\,NaOH = \begin{array}{l} CH^2 - CH^2 - CH - AzH^2 \\ | \qquad\qquad\quad | \\ | \qquad\qquad\quad CH \\ | \qquad\qquad\quad \| \\ CH^2 - CH^2 - CH \end{array} + CO^3Na^2 + NaBr + H^2O$$

Des recherches antérieures, il résultait cependant que la méthode ne donne pas de résultat avec les amides d'acides non saturés. On peut ainsi obtenir par ce moyen des amines non saturées; le rendement laisse du reste à désirer, comme il est aisé de le comprendre.

J'ai obtenu un isomère du Δ²-aminocycloheptène d'une manière inattendue par la réduction de la phénylhydrazone du tropilène $C^7H^{10}O$ au moyen de l'amalgame de sodium en solution acéto-alcoolique. Il sera désigné provisoirement sous le nom de tropilèneamine. Cette base est singulièrement analogue à l'amine Δ², mais en aucun cas identique avec elle, comme le montre la comparaison de leurs dérivés Il est possible que la tropilèneamine, dont l'étude sera continuée, soit la base Δ¹ dont la formation devrait alors être considérée comme un nouvel exemple d'addition en position 1-4, d'après les formules suivantes :

$$\begin{array}{l} CH^2{-}CH^2{-}C{=}Az{-}AzH{-}C^6H^5 \\ | \qquad\qquad | \qquad \vdots \\ | \qquad\quad CH \quad \vdots \\ | \qquad\qquad \| \qquad \vdots \\ CH^2{-}CH^2{-}CH \cdots\cdots \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} CH^2{-}CH^2{-}C{-}AzH{-}AzH{-}C^6H^5 \\ | \qquad\qquad \| \\ | \qquad\quad CH \\ | \qquad\qquad | \\ CH^2{-}CH^2{-}CH^2 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} CH^2{-}CH^2{-}C{-}AzH^2 \\ | \qquad\qquad \| \\ | \qquad\quad CH \\ | \qquad\qquad | \\ CH^2{-}CH^2{-}CH^2 \end{array}$$

Le Δ²-aminocycloheptène est transformé par méthylation ultime en iodure de Δ²-cycloheptenyltriméthylammonium puis en cycloheptadiène.

La décomposition de l'hydrate d'ammonium par distillation, dans le cas présent et dans tous ceux de méthylation analogue qui sont décrits ici, a lieu principalement avec séparation de triméthylamine et formation de carbure suivant l'équation I. et pour une plus faible partie avec séparation d'alcool méthylique et régénération de la base tertiaire le Δ²-diméthylaminocycloheptène (suivant l'équation II). Cette dernière base est d'ailleurs identique avec le produit de réaction de la diméthylamine sur le bromure de cycloheptène :

I. Réaction principale . $C^7H^{11}Az(CH^3)^3.\,OH = C^7H^{10} + Az(CH^3)^3 + H^2O$

II. Réaction secondaire. $C^7H^{11}Az(CH^3)^3.\,OH = C^7H^{11}Az(CH^3)^3 + CH^3OH$

Constitution du cycloheptadiène. — Non seulement le diméthylaminocycloheptène synthétique mais aussi deux amines isomères de position avec lui, savoir la base Δ³ obtenue par la méthylation complète du tropane, et le produit de réduction de l'α-méthyltropidine avec la double liaison en Δ⁴ se décomposent par distillation de leurs hydrates d'ammonium quaternaires en carbure C^7H^{10} et triméthylamine. On doit se demander si les carbures C^7H^{10} ainsi obtenus sont identiques ou s'ils se différentient par la place des doubles liaisons. *A priori*, il fallait s'attendre à ce que ce soient des carbures différents.

Pendant que le cycloheptadiène Δ¹³ et le cycloheptadiène Δ¹⁴ dérivent aussi bien l'un que l'autre du Δ³-méthyltropane :

$$\begin{array}{l} CH^2 - CH^2 - CH - Az(CH^3)^3.\,OH \\ | \qquad\qquad\quad | \\ | \qquad\qquad\quad CH^2 \\ | \qquad\qquad\quad | \\ CH^2 - CH = CH \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} CH^2 - CH^2 - CH \\ | \qquad\qquad\quad \| \\ | \qquad\qquad\quad CH \\ | \qquad\qquad\quad | \\ CH^2 - CH = CH \end{array} \quad ou \quad \begin{array}{l} CH^2 - CH = CH \\ | \qquad\qquad\quad | \\ | \qquad\qquad\quad CH^2 \\ | \qquad\qquad\quad | \\ CH^2 - CH = CH \end{array}$$

le Δ^4 méthyltropane ne peut conduire par séparation du reste basique qu'au Δ^{14} cycloheptadiène, s'il n'y a pas migration de la double liaison :

$$\begin{array}{lll} CH^2 - CH^2 - CH - Az(CH^3)^3OH & & CH^2 - CH^2 - CH \\ | \qquad\qquad\qquad | & & | \qquad\qquad\quad \| \\ | \qquad\qquad\quad CH^2 & = & | \qquad\qquad\quad CH + Az(CH^3)^3 + H^2O \\ | \qquad\qquad\qquad | & & | \qquad\qquad\quad | \\ CH = CH - CH^2 & & CH = CH - CH^2 \end{array}$$

Au contraire, la base Δ^2 laisse le choix entre le carbure à liaisons alléniques et le Δ^{13} cycloheptadiène :

$$\begin{array}{lllll} CH^2 - CH^2 - CH - Az(CH^3)^3.\ OH & & CH^2 - CH^2 - CH & & CH^2 - CH = CH \\ | \qquad\qquad\quad CH & \longrightarrow & | \qquad\qquad\quad \overset{\|}{\underset{\|}{C}} & ou & | \qquad\qquad\quad \overset{|}{\underset{\|}{CH}} \\ CH^2 - CH^2 - \overset{\|}{CH} & & CH^2 - CH^2 - CH & & CH^2 - CH^2 - CH \end{array}$$

Il s'est trouvé que dans ces différents cas, on a obtenu toujours le même carbure, le cycloheptadiène avec les doubles liaisons voisines (Δ^{13}).

Le carbure provenant des bases Δ^2, Δ^3, Δ^4 fixe une molécule d'acide bromhydrique et donne ensuite par l'action de la diméthylamine sur le monobromhydrate, le Δ^2-diméthylaminocycloheptène bien connu d'après les équations suivantes :

$$\begin{array}{lll} CH^2 - CH^2 - CH & & CH^2 - CH^2 - CHBr \\ | \qquad\qquad\quad \overset{\|}{CH} + HBr & = & | \qquad\qquad\quad \overset{|}{\underset{\|}{CH}} \\ CH^2 - CH = \overset{|}{CH} & & CH^2 - CH^2 - CH \end{array}$$

$$\begin{array}{lll} CH^2 - CH^2 - CHBr & & CH^2 - CH^2 - CH - Az(CH^3)^2.\ HBr \\ | \qquad\qquad\quad \overset{|}{\underset{\|}{CH}} + AzH(CH^3)^2 & = & | \qquad\qquad\quad \overset{|}{\underset{\|}{CH}} \\ CH^2 - CH^2 - CH & & CH^2 - CH^2 - CH \end{array}$$

Au contraire, en partant du Δ^{14}-cycloheptadiène, on ne pourrait former que le Δ^3 ou le Δ^4-diméthylaminocycloheptène qui se différentient de la base Δ^2 :

$$\begin{array}{lllll} & & Az(CH^3)^2 & & \\ & & | & & \\ CH^2 - CH = CH & & CH^2 - CH - CH^2 & & CH^2 - CH^2 - CH - Az(CH^3)^2 \\ | \qquad\qquad\quad \overset{|}{\underset{|}{CH^2}} & \longrightarrow & | \qquad\qquad\quad \overset{|}{\underset{|}{CH^2}} & ou & | \qquad\qquad\quad \overset{|}{\underset{|}{CH^2}} \\ CH^2 - CH = CH & & CH^2 - CH = CH & & CH^2 - CH = CH \end{array}$$

L'action du dibromure de cycloheptadiène sur les bases établit aussi l'identité des carbures de différentes origines.

Quoique à froid il se fixe déjà 4 atomes de brome, il est possible, de préparer un dibromhydrate et de l'obtenir pur par distillation fractionnée sous pression réduite. Il possède les atomes de brome en position 1-4 comme les dibromures de butadiène et de cyclopentadiène, ce qui résulte des recherches de J. Thiele.

Il est probable que ce bromure liquide est un mélange des 2 formes isomères géométriques. Il forme par action de la méthylamine une base bicyclique tertiaire, ayant la formule brute de la tropidine $C^8H^{13}Az$, l'isotropidine dont il sera parlé plus longuement dans le chapitre D de la troisième communication :

$$\begin{array}{lllll} CH^2 - CH^2 - CH & & CH^2 - CH^2 - CHBr & & CH - CH - CH^2 \\ | \qquad\qquad\quad \overset{\|}{\underset{|}{CH}} & \longrightarrow & | \qquad\qquad\quad \overset{|}{\underset{\|}{CH}} & \longrightarrow & \| \qquad AzCH^3 \quad CH^2 \\ CH^2 - CH = CH & & CH^2 - CHBr - CH & & CH - CH - CH^2 \end{array}$$

Cette base suffisamment étudiée sous la forme de ses sels d'ammonium caractéristiques a été obtenue à partir des différentes préparations de cycloheptadiène alors que l'on n'a pas pu préparer le dibromure 1-4 et l'isotropidine à partir d'un carbure avec une autre position de la double liaison.

Dans la méthylation ultime du Δ^4 méthyltropane on rencontre aussi une migration remarquable d'une double liaison, d'où l'on peut conclure que ou bien le carbure Δ^{14} se transforme en la forme plus stable Δ^{13} ou bien qu'à la haute température nécessaire pour la décomposition de l'hydrate d'ammonium quaternaire, la double liaison émigre de Δ^4 en Δ^3.

Formation et constitution du tropilidène. — Le dibromure du cycloheptadiène obtenu à partir des Δ^2, Δ^3 ou Δ^4 méthyltropane peut être transformé de différentes manières en carbure C^7H^8.

Il réagit sur la diméthylamine avec formation d'une base biacide (le tétraméthyldiaminocycloheptène) qui donne par méthylation ultime le cycloheptatriène :

$$\begin{array}{l} CH^2 - CH^2 - CH - Az(CH^3)^3.\ OH \\ | \qquad\qquad\quad | \\ | \qquad\qquad\ CH \\ | \qquad\qquad\ \| \\ CH^2 - CH - CH \\ \qquad\ | \\ \quad Az(CH^3)^3OH \end{array} = 2\,Az(CH^3)^3 + 2\,H^2O + \begin{array}{l} CH^2 - CH = CH \\ | \qquad\qquad\quad | \\ | \qquad\qquad\ CH \\ | \qquad\qquad\ \| \\ CH = CH - CH \end{array}$$

On effectue plus simplement et plus facilement la séparation de l'acide bromhydrique en s'aidant de la quinoléïne. De cette façon on obtient le carbure non saturé avec un rendement quantitatif et à l'état pur, exempt d'halogène.

Le cycloheptatriène synthétique obtenu à partir de la subérone est absolument identique avec le tropilidène de Ladenburg, tant par son point d'ébullition que par ses autres constantes physiques et ses réactions. Mais la transformation en bases nettement caractéristiques donne encore une preuve plus certaine de l'identité dès deux carbures que la comparaison de ces carbures en eux-mêmes.

$$\begin{array}{c} CH^2 \\ \| \\ C \\ | \\ CH^2 - \langle\ \ \rangle - CH \\ CH - \langle\ \ \rangle - CH \\ | \\ CH \end{array}$$

Le tropilidène et le cycloheptatriène synthétique fixent à froid une puis deux molécules d'acide bromhydrique ; dans le monobromhydrate, on peut remplacer l'atome d'halogène par un radical de monométhylamine et de diméthylamine ; on obtient ainsi des bases tropiques, avec une chaîne de sept atomes de carbone, qui seront décrites plus longuement dans la communication suivante :

Avec la diméthylamine on obtient l'α-méthyl tropidine $C^8H^9Az(CH^3)^2$.

G. Merling a donné au tropilidène la formule de constitution d'un méthylènedihydrobenzène en s'appuyant sur une transformation du reste peu facile en bromure de benzyle.

Ladenburg s'est rallié à cette manière de voir.

Einhorn et Willstätter portèrent leur attention sur l'analogie entre le tropilidène et l'acide C^7H^7COOH provenant de la décomposition de l'anhydroecgonine et déduisirent d'une formule de constitution de cet acide reconnue d'ailleurs erronée depuis, la formule suivante bicyclique pour le carbure :

$$\begin{array}{ccc} & CH & \\ CH & | & CH \\ \| & CH^2 & \| \\ CH & | & CH \\ & CH & \end{array}$$

Enfin, dans ces dernières années, la démonstration de l'existence dans les produits de destruction des bases tropiques d'une chaîne non ramifiée d'atomes de carbone et d'une chaîne à 7 atomes dans les alcaloïdes de ce groupe me conduisit à une hypothèse sur la constitution du tropilidène que la synthèse est venue confirmer.

La formule d'un cycloheptatriène laisse sans doute inexpliquées certaines propriétés de ce carbure, par exemple, la faible tendance à la polymérisation qui le distingue du cyclopentadiène. De même, tandis que les acides cycloheptatriènecarboniques sont stables, au contraire J. Thiele dans ses recherches pour préparer l'acide cyclopentadiène carbonique à partir du sel de potassium du cyclopentadiène a obtenu l'acide bicyclopentadiène carbonique.

Je mentionne que les résultats expérimentaux n'excluent pas complètement des formules de constitution comme les deux suivantes :

$$\begin{array}{l} \quad CH - CH - CH^2 \\ CH \langle \qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad\qquad > CH \\ \quad CH = CH \end{array} \quad \text{et} \quad \begin{array}{l} \quad CH - CH \\ CH \langle \qquad | \quad > CH \\ \qquad\qquad\quad \| \\ \quad CH^2 - CH \ \ CH \end{array}$$

mais les rendent bien invraisemblables.

La combinaison de l'hydrobenzène et du triméthylène est très instable dans l'acide pseudophénylacétique, car celui-ci se transforme facilement d'après les recherches de Büchner, en acide cycloheptatriènecarbonique plus stable. De même, il ne me fut pas possible dans l'action du permanganate sur le tropilidène d'isoler comme produit d'oxydation de l'acide cyclopropanedicarbonique ou une combinaison analogue. D'ailleurs il serait à supposer si l'on considérait un tel système bicyclique que la rupture d'une liaison de la chaîne aurait lieu plus facilement que la saturation d'une liaison éthylénique.

Je crois donc pouvoir regarder la synthèse du tropilidène comme une conformation de l'hypothèse qui ferait de lui un cycloheptatriène.

Les phases successives de la transformation de la subérone en cycloheptatriène peuvent être représentées par les formules suivantes :

$$\begin{array}{l} CH^2 - CH^2 - CO \\ | \qquad\qquad\quad | \\ | \qquad\qquad\ CH^2 \\ | \qquad\qquad\quad | \\ CH^2 - CH^2 - CH^2 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} CH^2 - CH^2 - CH \\ | \qquad\qquad\quad \| \\ | \qquad\qquad\ CH \\ | \qquad\qquad\quad | \\ CH^2 - CH^2 - CH^2 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} CH^2 - CH^2 - CHBr \\ | \qquad\qquad\quad | \\ | \qquad\qquad\ CHBr \\ | \qquad\qquad\quad | \\ CH^2 - CH^2 - CH^2 \end{array}$$

Subérone — Cycloheptène — Bromure de cycloheptène

Δ^2-diméthylaminocycloheptène		Cycloheptadiène		Bromure de cycloheptadiène		Cycloheptatriène
$CH^2 - CH^2 - CH - Az(CH^3)^2$ / CH / $\|\|$ / $CH^2 - CH^2 - CH$	→	$CH^2 - CH = CH$ / CH / $\|\|$ / $CH^2 - CH^2 - CH$	→	$CH^2 - CHBr - CH$ / $\|\|$ / CH / $CH^2 - CH^2 - CHBr$	→	$CH = CH - CH$ / $\|\|$ / CH / $CH^2 - CH = CH$

Partie expérimentale.

I. Préparation du cycloheptadiène a partir de la subérone

1. *Préparation du cycloheptène d'après Markownikoff.*

On distille 340 grammes d'acide subérique par portions de 20 grammes avec environ 15 grammes de chaux éteinte On obtient ainsi 88 grammes de subérone brute bouillant à 176-181°. Pour la purifier on la transforme d'abord en la combinaison bisulfitique, on en régénère la cétone, puis on la transforme en oxime. Celle-ci chauffée avec de l'acide sulfurique étendu donne 70 grammes de subérone tout à fait pure

Cycloheptanol. — On dissout 30 grammes de subérone dans 120 grammes d'alcool éthylique et on réduit à l'ébullition par 37 grammes de sodium en ajoutant peu à peu 240 grammes d'alcool. La meilleure méthode pour isoler ensuite le subérol, consis'e à entraîner par la vapeur d'eau. Au début il ne passe que de l'alcool. On change le récipient dès que l'on voit apparaître dans le réfrigérant des gouttes troubles. Du distillat aqueux on sépare complètement le produit de réduction non dissous au moyen du carbonate de potasse. Du distillat alcoolique qui a passé en premier lieu, on retire encore une petite quantité de subérol en évaporant prudemment au bain-marie, puis en ajoutant de l'eau. Les solutions éthérées de subérol réunies sont agitées avec une dissolution de chlorure de calcium pour les débarrasser de l'alcool ; puis on les sèche sur du carbonate de potasse. On obtient ainsi 26,5 gr. de cycloheptanol bouillant à 184-185°.

Pour la transformation ultérieure de ce cycloheptanol en iodure de subéryle, et l'enlèvement d'acide iodhydrique, dans ce dernier au moyen de potasse alcoolique, je suivis la méthode de Markownikoff et j'obtins ainsi pour 70 grammes de cétone, 50 grammes de cycloheptène bouillant à 110°-120°. Le point d'ébullition exact est 115 (corrigé). D'après Markownikoff 114, 5-115.

2. *Préparation du cycloheptène à partir de la cycloheptanamine.*

a) A partir de la subérone. — La transformation d'une autre portion de la subérone en carbure non saturé fut faite en réduisant la subéroxime par le sodium en solution alcoolique d'après la méthode de Markownikoff, puis soumettant la cycloheptanamine obtenue dans l'opération de la méthylation qui sera décrite plus loin.

b) A partir de l'acide cycloheptanecarbonique. — Pour les recherches préliminaires, on obtint une plus grande quantité de cycloheptène à partir de la cocaïne. De l'anhydroecgonine, on passa à l'acide cycloheptanecarbonique, puis l'amide de ce dernier fut transformée en cycloheptanamine

On fait agir pour cela sur l'amide cycloheptanecarbonique pure et cristallisée fondant à 195-196° prise par portions de 10 grammes, une dissolution d'hypobromite de sodium préparée en versant 11,4 gr. de brome dans la solution de 13 grammes de soude caustique dans 200 grammes d'eau, en refroidissant. L'amide est broyée au mortier avec une partie du liquide et avec le reste ; on l'introduit dans un ballon et on rince le mortier On chauffe pendant cinq minutes au bain-marie bouillant et on dirige alors à travers le liquide un violent courant de vapeur d'eau.

L'amide réagit déjà à froid. En chauffant elle disparaît bientôt complètement dans le liquide trouble et d'apparence laiteuse : La deuxième phase commence vers 90° et l'amine se sépare du liquide qui s'éclaircit, sous forme d'une huile colorée en brun. A l'odeur basique se mêle une odeur d'isonitrile. Le distillat, dans lequel la plus grande partie de l'amine est séparée a l'état d'huile légère, abandonne après neutralisation par l'acide chlorhydrique et évaporation, le chlorhydrate cristallise suffisamment pur pour les emplois ultérieurs. Le rendement est de 66 3 gr. au lieu de 69,4 calculés pour 65,4 d'amide. Le chlorhydrate et la base ont des propriétés qui s'accordent avec celles de la subérylamine de Markownikoff.

Iodure de cycloheptyltriméthylammonium. — $C^7H^{13}(CH^3)^3AzI$. On place la dissolution de 66 grammes de chlorhydrate de cycloheptylamine dans 330 grammes d'alcool méthylique dans un ballon spacieux qui porte outre un réfrigérant à reflux puissant, un tube à brome pour l'introduction de l'iodure de méthyle et un pour l'introduction de la potasse caustique. Le liquide est refroidi par de l'eau glacée jusqu'à ce qu'on ait introduit la quantité théorique des corps à réagir et que ceux-ci aient réagi quelques heures à basse température. L'excès est mis à chauffer, puis on laisse bouillir le liquide au bain-marie jusqu'à réaction neutre ce qui dure environ une heure.

L'iodure de méthyle est étendu de son poids d'alcool méthylique, l'alcali est employé sous forme de dissolution méthylique à 25 %. On introduit d'abord 100 grammes de ce dernier, puis 126 grammes de la dissolution d'iodure de méthyle. On attend d'avoir une réaction neutre, puis on introduit par petites portions, et en alternant, deux fois les masses indiquées ci-dessus d'alcali et d'iodure de méthyle Enfin, on verse un excès d'environ 100 grammes d'iodure de méthyle, non étendu, puis lentement par petites portions 140 à 150 grammes de la dissolution de potasse.

Après s'être débarrassé de l'alcool en s'aidant d'un courant de vapeur d'eau, le méthyliodure formé

qui est le produit exclusif de la réaction est précipité par une lessive concentrée de soude caustique, essoré, lavé avec une petite quantité d'un mélange d'eau, d'alcool et d'acétone, pressé fortement et séché. Le rendement est de 119,4 gr. au lieu de 125 grammes calculé.

L'iodure d'ammonium est purifié soit par extraction au chloroforme ou à l'acétone dans un appareil de Soxleth. Dans l'acétone où le sel est difficilement soluble à la température d'ébullition, très difficilement à froid, on l'obtient cristallisé complètement pur, en beaux prismes longs, brillants et incolores, Ils fondent à 259° en se décomposant.

Dans l'eau chaude, le méthyliodure est facilement soluble, dans l'alcool aussi ; pour l'analyser on le fait cristalliser plusieurs fois dans ce dernier :

0,1994 gr. donnent . . . . 0,1648 AgI.

Calculé pour $C^{10}H^{22}AzI$	Trouvé
44,81	44,65

Pour la transformation en cycloheptène, on fait digérer l'iodure avec de l'oxyde d'argent fraîchement précipité et on distille la dissolution obtenue de l'hydrate d'oxyde ; elle se décompose déjà par forte concentration. On obtient ainsi comme produit principal le carbure d'hydrogène et en quantité moindre la base tertiaire qui de nouveau est utilisée pour préparer la base ammonium. J'obtins ainsi à partir de 112 grammes de méthyliodure, 30,4 gr. de cycloheptène (80 °/₀ de la théorie) et 8,2 gr. de diméthylamino-cycloheptane (environ 15 °/₀ de la quantité possible).

— Le cycloheptène paraît tout à fait pur et distille sur le sodium du début, jusqu'à la dernière goutte entre 114 et 115°.

— La *cycloheptyldiméthylamine* $C^7H^{13}Az(CH^3)^2$ est mise en liberté par de la potasse caustique dans le distillat acidulé ; après enlèvement du carbure, on la sèche sur de la baryte. Cette base bout à 190° et se montre complètement identique avec le produit de réduction du Δ^4-méthyltropane, décrit dans le chapitre suivant. Ce composé n'a été analysé que sous la forme de chloroplatinate, sel qui est très difficilement soluble dans l'eau froide, et facilement dans l'eau chaude. Il cristallise en petites tablettes et fond en se décomposant à 190-193°.

0,1540 gr. ont donné . . . . 0,0435 gr. de platine

	Calculé pour $C^{18}H^{40}Az^2Cl^6Pt$	Trouvé
Pt	28,16	28,25

3° *Action des alcalis sur le bromure de cycloheptène.*

Pour transformer le dibromure de cycloheptène en cycloheptadiène en le traitant par les alcalis en solution aqueuse ou alcoolique, je fis plusieurs essais sans succès. Mais parmi eux, un mérite d'être décrit. Il se forma en quantité prépondérante l'éther éthylique d'un cycloheptènol, en quantité insignifiante un carbure d'hydrogène qui doit être distingué aussi bien du cycloheptadiène que du carbure obtenu par Markownikoff dans la même réaction.

Pour préparer le dibromure de cycloheptène que Markownikoff a déjà décrit, je laissais tomber goutte à goutte dans la solution chloroformique du carbure, la quantité calculée de brome dissous dans le chloroforme en refroidissant et en agitant à la turbine ; tout l'halogène était aussitôt décoloré.

La dissolution qui dégageait chaque fois une petite quantité d'acide bromhydrique était évaporée dans le vide.

Je chauffais dans un ballon spacieux, 112 grammes de potasse caustique finement concassée et mélangée d'un peu d'alcool ; puis je versais lentement dans l'espace de 20 minutes, par le réfrigérant à reflux, 85 grammes de bromure, étendu de son volume d'alcool. Il se produit une violente réaction et le liquide reste en ébullition pendant une demi-heure. Puis on chauffe à l'ébullition au refrigérant à reflux pendant 3 heures.

Le produit de la réaction contient encore une quantité non négligeable de brome. Il distille sans arrêt du thermomètre entre 120 et 220° :

(7,5 gr. passèrent entre 120-155° ; 9,7 gr. entre 155 et 170° ; 18,5 gr. entre 170-180° ; 2,7 gr. entre 180 et 220°.)

Par de nombreux fractionnements, j'obtins 0,6 gr. d'un carbure contenant un peu d'halogène et bouillant de 120 à 125° sous 712 millimètres de pression. Il réagissait très lentement sur le sodium et seulement en faible quantité manifestement par suite d'une impureté ; 0,5 gr. de carbure ne décoloraient pas complètement en solution chloroformique la quantité de brome calculée pour deux atomes. Par évaporation dans le vide, il resta le bromure sous forme d'une huile stable au permanganate. Il ne semble donc pas que le produit de la réaction contienne du cycloheptadiène.

Ether éthylique du cycloheptènol $C^7H^{11}OC^2H^5$. — De la fraction bouillant aux environs de 170°, on peut isoler par des fractionnements répétés une fraction principale, presque exempte de brome bouillant entre 173 et 175° sous 721 millimètres de pression. Elle présente la composition brute de l'éther non saturé :

```
CH² — CH² — CH — OC²H⁵
 |           |
 |           CH
 |           ||
CH² — CH² — CH
```

que Markownikoff a rencontré également :

0,1980 gr. donnent . . . . 0,5575 CO^2 et 0,1992 H^2O

	Calculé pour $C^9H^{16}O$	Trouvé
C	77,05	76,79
H	11,53	11,28

Cet éther possède une odeur intense et agréable ; il est facilement volatil avec la vapeur d'eau et exhale alors une odeur piquante analogue à celle du tropilène.

Il est détruit par le permanganate ; mais n'est pas attaqué facilement par l'acide chromique et difficilement hydrolysé par l'acide sulfurique. Une prise d'essai de l'éther fut chauffée en tube scellé à 150° pendant 3 heures avec dix fois son poid d'acide sulfurique à 1 $^0/_0$; elle ne réagissait pas alors sur la semicarbazide et par conséquent ne contenait pas de suberone. Il s'ensuit que l'éther ne peut pas contenir d'éther éthylique du Δ^1-cycloheptènol.

4. Δ^2-*Diméthylaminocycloheptène* (Δ^2-*Méthyltropane*) :

$$\begin{array}{l} CH^2 - CH^2 - CH\,Az(CH^3)^2 \\ | \qquad\qquad\qquad\quad | \\ | \qquad\qquad\qquad\quad CH \\ | \qquad\qquad\qquad\quad \| \\ CH^2 - CH^2 - CH \end{array}$$

Pendant que le bromure de cycloheptène réagit sur la triméthylamine en solution méthylique et aussi sur des solutions alcooliques de diméthylamine, comme sur la potasse alcoolique, c'est-à-dire en donnant un mélange qui contient très peu de carbure et beaucoup d'éther non saturé $C^7H^{11}OCH^3$, la diméthylamine en solution benzénique réagit plus difficilement et d'une toute autre manière sur ce bromure.

Pour l'employer, je préparai à l'abri de l'humidité des dissolutions de cette base saturées à froid dans le benzène ; elles contenaient 25 à 28 $^0/_0$ de diméthylamine.

Comme après 12 heures d'action à froid, il ne se faisait aucune séparation de bromhydrate, l'opération fut reprise en tube scellé.

On chauffe 10 grammes de bromure avec une quantité de solution benzénique contenant 6 molécules de diméthylamine (c'est à-dire 10,6 gr) 4 ou 5 heures en tubes scellés à 140°. Par refroidissement, il se sépare dans le liquide une grande quantité de bromhydrate cristallisé. Sans l'isoler, on agite le liquide avec de l'acide chlorhydrique étendu et on sépare les deux couches au moyen d'un entonnoir à séparation. Puis on lave à l'éther la solution chlorhydrique. Il y a intérêt à réunir un certain nombre de ces solutions pour mettre en liberté la base au moyen de potasse en plaques : il se sépare alors à la partie supérieure une huile brunâtre qui est enlevée à l'éther et séchée sur de la baryte. Par évaporation de la solution éthérée, la diméthylamine se volatilise avec de très petites quantités seulement de la nouvelle base et l'amine non saturée reste. Le rendement est d'environ 75 $^0/_0$ de la théorie : avec 140 grammes de bromure on obtint plus de 57 grammes de base brute débarrassée d'éther et de diméthylamine. Celle-ci servit, pour la plus grande partie, sans purification plus avancée, à la méthylation complète.

Bromotoluène. — La couche benzénique séparée de la solution chlorhydrique résistait complètement au permanganate. Il n'y avait en elle aucune trace de carbure non saturé. Cette solution benzénique donnait par évaporation un liquide contenant du brome et dans lequel cet halogène a une liaison aromatique. Par nouvelle chauffe avec une solution benzénique à 150° il ne donnait pas d'acide bromhydrique.

On a environ 1 gramme de ce produit accessoire pour 10 grammes de dibromure ; malheureusement, je n'ai isolé la combinaison à l'état pur que pour une partie de la matière et je n'ai pas pu l'étudier à fond.

Le produit bromé distillait à 180-190° et laissait un résidu solide : après des fractionnements répétés, il bout à 182-183° et a la composition brute d'un bromotoluène :

0,2634 gr. donnent. . . . . 0,2869 de bromure d'argent

	Calculé pour C^7H^7Br	Trouvé
Br	46,75	46,35

C'est un liquide incolore qui ne décolore qu'une quantité très petite de permanganate (à cause d'une impureté) et qui, par suite, est stable vis-à-vis du permanganate.

Cette substance réagit à froid sur l'acide azotique fumant et l'azotate d'argent ; le sodium agit lentement à la température ordinaire. C'est là une propriété par laquelle le p-bromotoluène se différentie de la combinaison ortho qui est inattaquée par le sodium.

Δ^2-*Diméthylaminocycloheptène*. — Une partie de la base synthétique fut de nouveau distillée sur le sodium ; elle passe à température absolument fixe à 184°. Point d'ébullition corrigé 188° C'est une huile incolore qui se distingue des isomères en ce qu'elle ne possède pas seulement une odeur narcotique, mais aussi une odeur très piquante. Sa masse spécifique est : $d_4^{14} = 0{,}8842$.

0,2327 gr. donnent. . . . . 0,6617 CO^2 et 0,2553 H^2O
0,2327 — . . . . 20,9 cc. d'azote à 15° et 714 mm. de pression

	Calculé pour $C^9H^{17}Az$	Trouvé
C	77,58	77,55
H	12,33	12,19
Az.	10,09	10,32

Cette base est très difficilement soluble sans l'eau et la solution saturée à froid se trouble par

l'échauffement. En solution sulfurique, elle décolore instantanément le permanganate en grande quantité :

Sels du Δ^2-diméthylamino cycloheptène :

Chloroplatinate $(C^9H^{17}AzHCl)^2PtCl^4$. — La base donne immédiatement avec l'acide chloroplatinique un abondant précipité microcristallin de couleur rouge brique. Le sel cristallise bien dans l'eau dans laquelle il est difficilement soluble à la température ordinaire, mais très facilement à chaud. Il se sépare brusquement, par refroidissement, quand on opère en solution étendue. Ces cristaux sont particulièrement beaux : ils ont la forme de prismes pointus et d'aiguilles allongées. Il est insoluble dans l'alcool. Il cristallise sans eau et fond en se décomposant à 177-178° :

0,3568 gr. donnent . . . . 0,1006 gr. de platine

	Calculé pour $C^{18}H^{36}Az^2Cl^6Pt$	Trouvé
Platine	28,32	28,20

La manière de se comporter très caractéristique du chloroplatinate vis-à-vis de l'acide chlorhydrique, est particulièrement importante pour la séparation de la base Δ^2 de ses isomères.

La solution du Δ^2-diméthylamine cycloheptène dans un excès d'acide chlorhydrique étendu n'est pas précipitée par le chlorure de platine et le chloroplatinate cristallisé et sec se dissout très facilement même à froid dans l'acide chlorhydrique à 15 % par exemple.

Chloroaurate $C^9H^{17}AzHClAuCl^3$. — La solution chlorhydrique de l'amine donne avec le chlorure d'or un précipité de flocons cristallins de couleur jaune d'œuf. Ce chloroaurate est facilement soluble dans l'eau chaude et dans l'alcool, très difficilement dans l'eau froide. Il se décompose facilement lorsqu'on le chauffe. Pour l'analyser, on fait cristalliser avec précaution le sel d'or dans de l'eau tiède, et on l'obtient en prismes fins brillants, jaune d'or et en feuillets allongés fondant à 94-95°.

0,2002 gr. donnent . . . . 0,0824 gr. d'or

	Calculé pour $C^9H^{18}AzCl^4Au$	Trouvé
Au	41,15	41,16

Picrate $C^9H^{17}AzC^6H^3O^7Az^3$. — Il est facilement soluble dans l'eau chaude, très difficilement dans l'eau froide. Il se dissout d'une manière analogue dans l'alcool. Il cristallise en aiguilles longues et fines fondant à 162-163°.

0,1572 gr. donnent. . . . . . 22,4 cc. d'azote à 20° et 718,5 mm. de pression

	Calculé pour $C^{15}H^{20}O^7Az^4$	Trouvé
Az	15,25	15,39

Addition de l'acide chlorhydrique au Δ^2 diméthylamino cycloheptène. — La base Δ^2 fixe l'acide chlorhydrique en solution aqueuse. Le produit d'addition ne se transforme pas en un chlorure d'ammonium, quand on le chauffe. Cette propriété sert à la séparation de cette base chlorhydrique des bases analogues obtenues avec les Δ^3 et Δ^4-méthyltropanes.

Les sels de cette base chlorhydrique n'ont pas été obtenus suffisamment purs ; cependant, l'analyse de l'un d'eux doit être citée, car elle montre qu'il y a eu addition d acide chlorhydrique.

La dissolution du Δ^2 méthyltropane, dans sept fois son poids d'acide chlorhydrique concentré, fut saturée de gaz chlorhydrique en refroidissant fortement et conservée pendant cinq jours en tube scellé.

En sursaturant avec précaution au moyen d'une lessive de soude concentrée, en refroidissant soigneusement, puis en extrayant à l'éther, on isola la base chlorhydrique sous forme d'une huile à odeur douce. Par chauffe au bain-marie, il n'y eut aucune transformation marquée. En chauffant plus fort elle se décomposa complètement. En chauffant plusieurs heures avec de la potasse caustique étendue au réfrigérant ascendant, l'acide chlorhydrique se sépare. La base exempte d'halogène, ainsi retrouvée, donne par une nouvelle addition d'acide chlorhydrique le même produit d'addition. L'addition, puis la séparation de l'acide chlorhydrique n'avaient donc amené aucune migration de la double liaison.

La solution chlorhydrique concentrée de la base chlorhydrique ne donne aucun précipité avec le chlorure de platine. Par une longue exposition à l'air, il se sépare un chloroplatinate cristallin en longs feuillets.

La solution donne avec le chlorure d'or un précipité de feuillets cristallins microscopiques à quatre faces. Cristallisé dans l'acide chlorhydrique concentré et chaud, le chloroaurate forme des feuillets minces et des pointes fondant à 94-96°. Le sel est très soluble dans l'alcool.

0,2359 gr. donnent. . . . . 0,0917 gr. d'or

	Calculé pour $C^9H^{19}AzCl^5Au$	Trouvé
Au	38,23	38,87

Addition de brome au Δ^2-Diméthylaminocycloheptène. — La base est étendue de 4 parties d'eau et neutralisée avec de l'acide bromhydrique à 25 %. On ajoute goutte à goutte en refroidissant et agitant la masse correspondante de brome dissoute dans 5 fois son poids d'acide acétique cristallisable. Au début le brome disparaît immédiatement ; puis chaque goutte de la solution de brome produit la séparation d'une huile jaune rougeâtre que l'on fait ensuite disparaître en agitant à la température de la salle. — Le liquide est ensuite rendu alcalin en refroidissant soigneusement, et l'huile lourde qui se sé-

pare, extraite à l'éther rapidement. — Par évaporation de la solution éthérée le bromure reste sous forme d'une huile incolore, ayant une odeur douce et persistante, et une réaction alcaline. Il se distingue des bromures des Δ^3 et Δ^4-méthyltropanes en ce qu'il reste inaltéré quand on le chauffe au bain marie. Il se détruit à plus haute température.

Avec le chlorure d'or il donne un précipité qui ne fond pas quand on le fait bouillir avec de l'eau. Le chloroaurate cristallise de l'eau chaude où il est assez difficilement soluble en agrégats étincelants ressemblant à des plumes, et en minces feuillets. Il fond à 175-176° en se décomposant.

Chloroplatinate $(C^9H^{17}AzBr^2HCl)^2PtCl^4$. — Le chlorure de platine précipite de la solution chlorhydrique du bromure une masse visqueuse qui durcit peu à peu et qui a une couleur rouge chair. Pour le purifier on lessive le sel avec de l'alcool chaud ; puis on fait cristalliser dans l'eau chaude. Il s'y dissout assez facilement et sans décomposition à l'ébullition ; difficilement à froid et forme des agrégats en forme de boule, et de manchons qui ont sous le microscope une structure prismatique.

0,1662 gr. donnent . . . . 0,0322 gr. de platine

	Calculé pour $C^{18}H^{36}Az^2Br^4Cl^6Pt$	Trouvé
Pt	19,33	19,37

Dans l'alcool bouillant où il est très difficilement soluble, le chloroplatinate cristallise en flocons jaune clair qui sont formés de fines petites aiguilles. Il fond en se décomposant à 174-175°.

Iodure de Δ^2 Cycloheptényltriméthylammonium $C^7H^{11}(CH^3)^3AzI$. — Il était important de caractériser ce corps qui se différentie bien des méthyliodures des bases isomères, car dans la préparation du cycloheptadiène à partir de l'acide cycloheptènecarbonique, la base Δ^2 est obtenue directement sous forme de son méthyliodure.

Si l'on fait agir l'iodure de méthyle sur la solution du diméthylaminocycloheptène, la réaction alcaline disparaît bientôt et le méthyliodure se sépare en cristaux incolorés. Il est très facilement soluble dans l'eau, l'alcool éthylique et l'alcool méthylique. A l'état brut il se dissout assez facilement dans l'acétone bouillante et y cristallise très bien. Bien cristallisé il faut pour le dissoudre 35 à 40 parties d'acétone chaude, et un peu plus à froid. En concentrant il cristallise en tablettes à quatres faces, la plupart du temps de forme carrée ; par évaporation lente de la dissolution, en grandes pyramides incolores avec des troncatures aux sommets.

Le méthyliodure fond à 162-163°, en décrépitant.

0,1823 donnent. . . . . 0,1512 AgI

	Calculé pour $C^{10}H^{20}AzI$	Trouvé
Iode	45,13	44,81

Sel d'or du méthylchlorure $C^7H^{11}(CH^3)^3AzClAuCl^3$. — A partir du méthyliodure on obtient au moyen du chlorure d'argent fraîchement précipité une dissolution du chlorure d'ammonium, qui donne avec le chlorure d'or un précipité jaune clair floconneux. Ce précipité se dissout assez facilement dans l'eau bouillante, plus difficilement dans l'eau froide, facilement dans l'alcool chaud difficilement dans l'alcool froid. Ce sel est un peu décomposable, aussi faut il le faire cristalliser avec précaution dans l'eau chaude, puis dans l'alcool éthylique car il contient de l'or libre. Il forme alors des aiguilles et des feuillets brillants, très minces, de couleur jaune d'or fondant à 143-144°,5.

0,2411 gr. donnent . . . . 0,0969 d'or

	Calculé pour $C^{10}H^{20}AzCl^4Au$	Trouvé
Au	39,98	40,19

5. *Cycloheptadiène* :

```
CH² — CH² — CH
|           |
|           CH
|           ||
CH² — CH  = CH
```

Pour préparer ce carbure, on transforme le méthyliodure en hydrate d'oxyde d'ammonium du Δ^2-diméthylaminocycloheptène en le traitant par de l'oxyde d'argent fraîchement précipité et bien lavé. Puis on distille la dissolution aqueuse de ce dernier. Il ne se forme que 5 à 8 % de l'amine tertiaire et on obtient environ 80 % du rendement théorique en carbure non saturé (26,7 gr., à partir de 50 grammes de Δ^2-Diméthylaminocycloheptène).

Le distillat alcalin est neutralisé à l'acide chlorhydrique et le carbure est séparé dans un entonnoir à décantation du liquide aqueux sans que l'on ait à employer de dissolvant ; puis on le lave à l'eau, et on le sèche dans un vase bien fermé sur du chlorure de calcium. Par distillation sur du sodium qui est sans action sur le carbure, ce dernier passe à température constante 117-118° (Therm. dans la vapeur jusqu'à 50°. Pression 724 millimètres. Point d'ébullition corrigé 120-121°). C'est une huile incolore, très mobile, réfringente, d'odeur aliacée rappelant également celle de l'isoprène et du toluène.

0,1442 gr. donnent. . . . . 0,4709 gr. CO^2 et 0,1368 gr. H^2O.

	Calculé pour C^7H^{10}	Trouvé
C.	89,27	89,06
H.	10,73	10,63

La densité fut déterminée sur du carbure fraîchement préparé. — On trouva :

$$d_4^0 = 0,8809.$$

En tubes scellés, il reste inaltéré et ne se polymérise pas. Au contraire, il se transforme en une résine visqueuse, faiblement jaune quand on le laisse à l'air ; plus lentement dans les flacons fermés par des bouchons de liège. Il fixe de l'oxygène — et le bouchon est décoloré. Avec l'acide sulfurique concentré la solution alcoolique du carbure donne une coloration brun jaunatre accentuée.

Le cycloheptadiène préparé à partir de la subérone est identique par son point d'ébullition et par toutes ses réactions avec l'hydrotropilidène que j'ai préparé il y a quelques années par la méthylation complète de l'hydrotropidine ou tropane. Le parallèle direct entre les deux carbures n'a montré aucune différence. Le composé synthétique a servi alors de matière première pour la synthèse des bases du groupe du tropane et l'identification des bases obtenues par l'action de la diméthylamine sur la monobromhydrine et de la méthylamine sur le dibromure a fourni les preuves les plus certaines de l'identité des carbures C^7H^{10} ainsi obtenus par deux moyens différents.

Le professeur J. F. Eykman de Groningue qui a déterminé à son temps les constantes optiques de l'hydrotropilidène s'est chargé d'étudier les propriétés optiques du cycloheptadiène obtenu à partir de l'acide subérique.

Dans mes premières recherches, je n'avais pas encore convenablement observé l'instabilité à l'air de l'hydrotropilidène et le composé qui servit aux premières déterminations était altéré par absorption d'oxygène. Aussi, les réfractions moléculaires trouvées sont faibles. Malgré cela le professeur Eykman m'assura qu'il ne devait rester aucun doute sur l'idendité des deux composés, car les dispersions mesurées sont indubitablement identiques.

Cycloheptadiène C^7H^{10}

	H_β	H_α	A	$H_\beta - H_\alpha$
PM = 94 . . .	1,51202	1,49597	1,47643	0,01605
d 17,6 = 0,8679 .	55,46	53,72	51,60	1,74 . . $(n - 1)$ VM
	32,50	31,64	30,57	0,86 . . $\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}$ VM
VM = 108,31 . .	72,86	70,72	68,10	2,14 . . $\frac{n^2 - 1}{n + 0,4}$ VM

Hydrotropilidène (cycloheptadiène) obtenu à partir du tropane et du Δ^4-méthyltropane. — Pour la comparaison directe avec le cycloheptadiène décrit, je préparai l'hydrotropilidène par méthylation complète du tropane, et par décomposition de la base ammonium du Δ^3-méthyltropane, qui forme le produit intermédiaire de la réaction.

Ce carbure répondit à la description donnée plus haut. Il distille sur le sodium à 120-121° (corrigé). Fraîchement préparé son poids spécifique est

$$d_4^0 = 0,8823.$$

Le méthyliodure du Δ^4-diméthylaminocycloheptène formé dans la réduction de l'α-méthyltropidine donna le même cycloheptadiène. Il distille sur le sodium à 120-121° (corrigé) et sa densité prise aussitôt après sa préparation est

$$d_4^0 = 0,8815.$$

Dans ces recherches le rendement en hydrotropilidène oscilla entre 74 et 91 % du rendement théorique et celui en amine tertiaire régénérée entre 5 et 20 %. Dans la meilleure opération 50 grammes de Δ^4-méthyltropane donnèrent 30,6 gr., de cycloheptadiène.

Tous les carbures ainsi préparés et le corps obtenu à partir de l'acide Δ^2-cycloheptène-carbonique comme il sera mentionné plus loin donnent lieu aux réactions suivantes :

1° Par l'addition d'acide bromhydrique, puis action de la diméthylamine sur le monobromhydrate il se forme dans tous les cas le Δ^2 diméthylaminocycloheptène dont le chloroplatinate caractéristique fond à 177-178° et présente la solubilité indiquée dans l'acide chlorhydrique ;

2° Par addition de deux atomes de brome et action de la méthylamine sur le dibromure formé, on obtient toujours l'isotropidine bicyclique tertiaire caractérisée par les sels de son chlorométhylate ;

3° Par addition de deux atomes de brome et séparation d'acide bromhydrique au moyen de la quinoléine on passe au tropilidène ; ce carbure est identifié, en particulier, au moyen de sa transformation en α-méthyltropidine.

II. Préparation du cycloheptadiène a partir de l'acide cycloheptènecarbonique

Préparation de l'acide Δ^2 cycloheptènecarbonique. — Dans l'obtention de l'acide cycloheptènecarbonique je suivis dans ce qu'elle a d'essentiel la méthode de A. Einhorn et R. Willstätter pour la formation et la décomposition du méthyliodure d'anhydroecgonine et la réduction de l'acide cycloheptatriène-carbonique. Travaillant sur de grande quantités de matières je pus améliorer cette méthode et augmenter les rendements.

Ether éthylique de l'anhydroecgonine. — E. Fischer, et A. Speïer ont donné des indications pour la préparation des éthers qui peuvent être suivies avec succès pour l'éthérification des acides aminés et de l'anhydroecgonine.

250 grammes de chlorhydrate d'anhydroecgonine desséchés jusqu'à poids constant à 120-130°, sont chauffés au réfrigérant ascendant pendant un jour avec 750 grammes d'alcool absolu et 75 grammes d'acide sulfurique pur (d'après les anciennes données il fallait employer 1 500 grammes d'alcool et 625 d'acide sulfurique).

Puis on chasse l'alcool par distillation le plus complètement possible, on reprend le résidu huileux par un égal volume d'eau et on ajoute avec précaution en refroidissant avec soin du carbonate de potasse jusqu'à réaction alcaline, puis en grand excès jusqu'à ce que la masse forme un magma épais. On extrait alors l'éther huileux qui s'est séparé avec beaucoup d'éther et on sèche la dissolution sur du carbonate de potasse. Pour les opérations suivantes il est simplement nécessaire de concentrer la dissolution jusqu'à ce qu'il y ait 3 parties d'éther pour une d'éther de l'anhydroecgonine. Cependant pour déterminer le rendement j'ai isolé l'éther dans deux opérations.

1° *Opération.* — 203,5 grs. (85 % de la théorie) d'éther brut, débarrassés d'alcool et d'éther par faible échauffement dans le vide avec aspiration d'air sec. On acidule l'eau mère avec de l'acide chlorhydrique, on évapore, on sèche, le résidu est extrait à l'alcool et les parties solubles sont éthérifiées. On obtient encore ainsi 29 grammes c'est-à-dire 12 %.

2° *Opération.* — A partir de la même quantité de matière première, et en utilisant aussi les eaux mères on obtient 210 grammes d'éther distillé dans le vide : 87,5 % de la théorie.

Point d'ébulition : 136-139° sous 16 millimètres de pression.

Acide δ-cycloheptatriènecarbonique. — 232,5 grs. d'éther brut sont dissous dans trois fois leur poids d'éther, dans un ballon taré, et la quantité calculée d'iodure de méthyle plus un excès de 10 %, sont introduits par le tube du réfrigérant à reflux en refroidissant soigneusement. Après disparition de la réaction alcaline on chasse l'éther par la vapeur d'eau et on étend d'eau jusqu'à ce que le liquide contienne 837 grammes d'eau. Alors on ajoute 279 grammes de soude caustique et on cuit pendant une heure au réfrigérant ascendant court, en recueillant dans l'acide chlorhydrique la diméthylamine qui se dégage. Il est avantageux aussi de diriger le réfrigérant vers le bas en ajoutant goutte à goutte de l'eau pour compenser celle qui distille, mais cela seulement lorsque l'éther de l'acide non saturé qui est volatil avec la vapeur d'eau est saponifié. Le produit de décomposition est séparé comme il a été dit plus haut. Pour enlever la ligroïne qu'il retient obstinément il est dissous de nouveau dans le carbonate de soude ou bien on dirige dans la solution chauffée dans un espace vide un courant d'air sec.

J'obtins ainsi 149 grammes d'acide exempt de dissolvant c'est-à-dire 92 % de la quantité calculée.

La ligroïne laisse un produit accessoire gommeux, jaune brun qui est insoluble dans l'eau et soluble dans l'éther. C'est un acide qui se dissout dans les alcalis, avec une couleur brun foncée.

L'acide δ-cycloheptatriènecarbonique fond à 32° : Point d'ébullition sous 21 millimètres 163°,6. — Une propriété intéressante de cet acide cycloheptatriènecarbonique paraît ne pas encore avoir été observée. — L'acide pur fondu est coloré en jaune clair comme les dissolutions de ses sels alcalins ; en réduisant l'acide au moyen de l'amalgame de sodium on obtient une dissolution alcaline incolore de l'acide cycloheptènecarbonique.

La réduction de l'acide cycloheptatriènecarbonique en acide Δ^2 peut se faire avec moins d'amalgame de sodium qu'on ne l'a indiqué. On dissout 10 grammes d'acide avec 4 grammes de carbonate de soude dans 500 grammes d'eau — et on ajoute en agitant fréquemment tout d'abord 200 grammes d'amalgame, puis après deux jours, 100 grammes, après deux jours encore 50 grammes et enfin après deux nouveaux jours 50 grammes, le produit de la réduction est isolé au bout de 9 jours.

Dérivés de l'acide Δ^2-cycloheptènecarbonique et préparation de l'acide Δ^1

Ether éthylique $C^7H^{11}.CO^2C^2H^5$. — 100 grammes d'acide sont chauffés avec 200 grammes d'alcool absolu et 20 grammes d'acide sulfurique concentré, au refrigérant ascendant pendant cinq heures. Le rendement est de 95 % de la théorie. L'éther forme une huile incolore bouillant à 100° sous 17 millimètres de pression $d_4^{15} = 0{,}9929$.

0,1892 gr. donnent . . . . 0,4932 CO^2 et 0,1634 H^2O.

	Calculé pour $C^{10}H^{16}O^2$	Trouvé
C	71,36	71,09
H	9,61	9,68

L'éther de l'acide Δ^2-cycloheptènecarbonique est très difficilement saponifiable à tel point que je n'ai pas pu en régénérer l'acide ; il est facilement hydrolysé par les agents alcalins, mais le produit de saponification contient alors en quantité notable l'acide Δ^1 cycloheptènecarbonique. Pour obtenir ce dernier à peu près pur, je me servis de la saponification par la potasse en solution méthylique.

On chauffe pendant deux heures au réfrigérant ascendant 25 grammes d'éther avec 42 grammes de potasse caustique dissous dans 126 grammes d'alcool méthylique. Quand on introduit l'éther dans l'alcali, le liquide se colore en rouge foncé et devient jaune brun sous l'action de la chaleur. Après avoir chassé l'alcool méthylique par la vapeur d'eau et avoir refroidi ou acidulé le liquide en refroidissant dans de la glace l'acide Δ^1 se sépare aussitôt cristallisé : il est essoré à la trompe, lavé et recristallisé dans de l'alcool très étendu. Il se ramollit alors à 48° et est complètement fondu à 51°.

On prépare le chlorure de l'acide $\Delta^2C^7H^{11}COCl$ en chauffant l'acide avec du trichlorure de phosphore et on le purifie par distillation dans le vide. Il distille à 88-90° sous 13 millimètres de pression ; c'est une huile incolore à odeur pénétrante qui réagit violemment sur l'eau, les alcools, les alcalis.

0,1661 gr. donnent . . . . 0,1511 gr. AgCl

	Calculé pour $C^8H^{11}OCl$	Trouvé
Cl	22,36	22,50

J'avais besoin pour la transformation en cycloheptadiène de grandes quantités de l'amide de l'acide Δ^2. Je les obtins plus facilement en me servant du chlorure pur qu'en employant le mélange brut de chlorure et d'oxychlorure de phosphore. On obtient l'amide fondant à 158-159° et possédant les propriétés indiquées plus haut en faisant tomber le chlorure goutte à goutte dans une solution aqueuse d'ammoniaque saturée à 0° et refroidie soigneusement.

Hydrazide $C^7H^{11}COAz^2H^3$. — Pour essayer de décomposer l'acide Δ^2-cycloheptènecarbonique d'après la méthode de Curtius je préparai son hydrazide et son azide. On obtient la première, mais avec un rendement peu satisfaisant, en chauffant l'éther éthylique précédemment décrit avec de l'hydrate d'hydrazine au réfrigérant ascendant ou mieux en tube scellé pendant 8 heures à 120°. C'est une masse cristalline composée de piques mates et d'aiguilles. Pour la purifier, je la fis cristalliser d'abord une fois dans l'eau, puis dans l'éther acétique où elle est assez soluble à froid, et très facilement à chaud, elle s'en sépare en prismes brillants qui ne fondent pas très nettement à 137-139°. Cristallisée une fois et séchée, l'hydrazide est assez difficilement soluble dans l'eau froide (dans environ 55 parties), facilement dans l'eau chaude, très soluble dans l'alcool même à froid, assez difficilement dans l'éther.

0,2146 gr. donnent . . . . . 35,8 cc. d'azote à 18° et 727,5 mm. de pression

	Calculé pour $C^8H^{14}OAz^2$	Trouvé
Az	18,31	18,43

La faible quantité de matière que j'avais à ma disposition ne m'a pas permis de décider si réellement cette hydrazide appartient à l'acide Δ^2 ; il est possible que l'hydrate d'hydrazine ait fait émigrer la double liaison pour donner un dérivé Δ^1. J'obtins d'une manière analogue en chauffant l'éther Δ^2 avec de l'ammoniaque à 28 % une mélange qui contenait surtout l'amide et le sel d'ammonium de l'acide Δ^1, et en quantité infime l'amide et le sel d'ammonium de l'acide Δ^2.

Si on traite l'hydrazide par l'acide azoteux, d'après le procédé de Curtius, il se forme l'azide, huile incolore, ayant une odeur extrêmement pénétrante, et qui explose par évaporation de sa solution éthérée au bain-marie.

Acide β-bromocycloheptanecarbonique $C^7H^{12}BrCO^2H$. — Afin de relier l'acide Δ^2-cycloheptènecarbonique employé à la préparation du cycloheptadiène, à l'acide Δ^1 préparé à partir de la subérone ; j'ai essayé la fixation d'acide bromhydrique sur ce dernier et sa séparation ultérieure. Le produit d'addition est différent de l'acide bromocycloheptènecarbonique α déjà connu et d'après les expériences, il doit contenir l'halogène en position β

On chauffe pendant 10 heures au bain-marie en tube scellé 10 grammes d'acide Δ^1-cycloheptènecarbonique (deux fois cristallisé et fondant à 50-51°) avec 50 centimètres cubes d'une solution saturée à 0° d'acide bromhydrique dans l'acide acétique. En ajoutant de l'eau au contenu du tube refroidi l'acide bromé se précipite sous forme d'une huile lourde. Après avoir saturé la plus grande partie de l'acide acétique avec prudence au moyen de carbonate de soude, on extrait à l'éther l'acide bromé et on lave à l'eau la solution éthérée. La solution séchée sur du sulfate de soude laisse par évaporation l'acide bromé, liquide coloré en brun et stable vis-à-vis du permanganate. L'acide distille dans le vide sous 25 millimètres de pression à 167-168°. C'est une huile incolore, incristallisable, d'une odeur caractéristique. La distillation ne se fait pas toutefois sans décomposition aucune. L'acide fournit à l'analyse une teneur en brome trop faible. Il contient comme impureté une petite quantité de lactone et d'acide non saturé.

Pour le purifier je repris la substance par une solution étendue et glacée de carbonate de soude, et je la traitai, après séparation de la partie insoluble, par le permanganate jusqu'à coloration rouge persistante. J'acidulai le plus rapidement possible et j'isolai l'acide β bromé de la même façon que précédemment.

0,2837 gr. donnent. . . . . 0,2389 AgBr (Méthode de Carius)

	Calculé pour $C^8H^{13}O^2Br$	Trouvé
Br.	36,17	35,84

Il est possible qu'il se trouve dans cette substance, qui ne peut être amenée à cristallisation, un mélange des 2 formes stéréoisomères cis et cis-trans.

Transformation de l'acide Δ^1 en acide Δ^2 cycloheptènecarbonique

L'acide β-bromocycloheptènecarbonique donne par séparation d'acide bromhydrique au moyen de la quinoléine un mélange dans lequel on peut mettre en évidence l'acide Δ^2 cycloheptènecarbonique par sa transformation en γ lactone isomère et dont on peut retirer finalement l'acide Δ^2 à l'état pur.

L'acide β bromé préparé à partir de 20 grammes d'acide Δ^1, c'est-à-dire environ 31,5 gr. d'acide brut stable au permanganate, est chauffé très lentement jusqu'à l'ébullition avec 147 grammes de quinoléine, c'est-à-dire 8 molécules ; on maintient l'ébullition 20 minutes au réfrigérant ascendant.

Le liquide se colore très fortement. Après refroidissement on acidule avec de l'acide sulfurique étendu et on extrait à l'éther l'acide qui se sépare. La solution éthérée lavée à l'acide sulfurique et à l'eau, séchée sur du sulfate de soude et évaporée donne 19,5 gr. d'acide. On distille ce dernier et on obtient comme fraction principale 17 grammes.

Le distillat est un mélange des acides Δ^1 et Δ^2 dont la plus grande partie se solidifie par refroidissement. En pressant fortement sur des assiettes poreuses, on retire de ce mélange la plus grande partie de l'acide Δ^1. On répète avec ce dernier l'addition puis la séparation d'acide bromhydrique. De l'acide exempt d'halogène ainsi obtenu, on sépare par pression sur des assiettes poreuses 8 grammes d'acide Δ^1 et on recommence une 3e fois l'opération. On obtient ainsi encore presque 3 grammes d'acide Δ^1 pas

tout à fait pur (point de fusion 45-48°). On lave les assiettes poreuses provenant des trois opérations et de l'huile obtenue on retire encore une quantité notable d'acide Δ^1 d'abord assez pur, puis fortement impur ; enfin la cristallisation à froid donne une fraction fondant à 16-18,5 (environ 6,1 gr., c'est-à-dire plus de 30 % de l'acide Δ' employé). L'amide de ce corps fond après une cristallisation à 157-159° et se montre identique avec celle de l'acide Δ^2-cycloheptènecarbonique.

La table suivante donne un résumé de l'opération.

1 *a*. 20 gr. acide Δ' ⟶ acide bromé ⟶ 19,5 gr. d'un mélange d'acides bruts exempts de brôme
17,0 gr. fraction principale distillée
b. 13 gr. acide Δ' cristallin + *c*. 3,7 gr. d'acide huileux

2 *b*. 13 gr. acide Δ' ⟶ acide bromé ⟶ 12,6 gr. d'un mélange d'acides bruts exempts de brôme
11,2 gr. fraction principale distillée
d. 8 gr. acide Δ' cristallin + *e*. 3,1 gr. acide huileux

3 *d*. 8 gr. acide Δ' ⟶ acide bromé ⟶ 8 gr. d'un mélange d'acides bruts exempts de brôme
6,5 gr. fraction principale distillée
f. 2 gr. acide Δ' cristallin + *g*. 3,1 gr. acide huileux

En tout $c + e + g = 9{,}9$ gr.
↓
h. 2,1 gr. d'acide Δ^1 fondant à 40-50
i. 0,7 » d'acide Δ^1 impur à 34-47
k. 0,2 » d'un mélange d'acides Δ^1 et Δ^2 et
l. 6,1 » d'acide Δ^2 fondant à 15-18,5.

Une partie de l'acide Δ^2 fut caractérisé, par sa transformation, en γ lactone isomère. Et dans une répétition de l'opération décrite, 2,5 gr. de l'acide non saturé, exempt de brome, formé à partir de l'acide β-bromocyclopentanecarbonique servirent à la transformation en lactone en les chauffant avec l'acide sulfurique. On obtient ainsi 0,4 gr. de lactone.

Lactone de l'acide γ-oxycycloheptanecarbonique :

```
CH² — CH² — CH — CO
|           |     |
|          CH²    |
|           |     |
CH² — CH² — CH — O
```

Il est facile de transformer par la méthode de Fittig l'acide Δ^2 cycloheptène carbonique en lactone de l'acide γ-oxycycloheptanecarbonique.

2 grammes d'acide Δ^2 sont chauffés à l'ébullition pendant 15 minutes avec 12 grammes d'un acide sulfurique composé de volumes égaux d'eau et d'acide pur, et cela en agitant continuellement Après refroidissement on étend de deux fois le volume d'eau et on chauffe de nouveau au réfrigérant ascendant pendant dix minutes. Puis après refroidissement on extrait à l'éther. Pendant la chauffe avec l'acide sulfurique, le liquide se colore fortement et il se dégage un peu de gaz sulfureux, sans que la substance se dissolve. On traite le résidu de la solution éthérée avec du carbonate de soude qui enlève un peu d'huile et de résine. La lactone de nouveau isolée par extraction à l'éther se solidifie en une masse cristallisée incolore (1,5 gr.).

La lactone est stable vis-à-vis du permanganate en solution alcoolique (au sens de la réaction de Baeyer). Elle est volatile avec la vapeur d'eau en répandant une odeur particulière et présente les propriétés caractéristiques des lactones.

La lactone est très facilement soluble même à froid dans l'alcool, l'acétone, le benzène, l'éther acétique très difficilement au contraire dans l'éther de pétrole même à l'ébullition. Insoluble dans l'eau à froid elle y est très difficilement soluble à chaud.

Chauffée avec l'eau elle fond aussitôt. C'est dans un mélange de benzène et de ligroïne qu'elle cristallise le mieux. Elle en cristallise par refroidissement en faisceaux de prismes très beaux, transparents, brillants, pointus et fond à 103-104° après s'être ramollie au préalable.

0,2718 gr. donnent. . . . . 0,6802 gr. de CO^2 et 0,2097 d'eau

	Calculé pour $C^8H^{12}O^2$	Trouvé
C.	68,51	68,25
H.	8,65	8,65

Δ^2-Aminocycloheptène :

```
CH² — CH² — CH — AzH²
|            |
|           CH
|           ||
CH² — CH² — CH
```

On traite l'amide cristallisée fondant à 158-159° de l'acide Δ^2-cycloheptènecarbonique, par portions de 10 grammes, par l'hypobromite préparé au moyen de 16,1 gr. de potasse caustique et 11,5 gr. de brome (1 molécule de brome et 4 de potasse) et 258 grammes d'eau en refroidissant.

On prend soin de pulvériser le plus finement possible l'amide difficilement soluble comme il a été dit déjà pour la préparation du cycloheptène à partir de l'amide de l'acide saturé. Le liquide qui commence déjà à devenir laiteux à la température ordinaire est chauffé cinq minutes au bain-marie bouillant, puis on distille dans un courant de vapeur d'eau l'amine formée qui est mélangée d'un peu d'isonitrile. Le distillat neutralisé à l'acide chlorhydrique est purifié par extraction à l'éther, puis on évapore et on obtient ainsi un chlorhydrate cristallisé qui peut être débarrassé facilement par extraction à l'alcool d'une petite quantité de sel ammoniac.

La réaction marche beaucoup moins bien avec l'amide non saturée qu'avec l'amide saturée ; aussi le rendement est-il ici beaucoup plus mauvais qu'avec la cycloheptanamine. De l'eau mère alcaline se sépare par refroidissement en aiguilles longues et incolores, une quantité notable d'amide (10 à 20 %) qui a échappé à la réaction, puis qui a subi sous l'influence de la dissolution alcaline une transformation en amide Δ^1-cycloheptènecarbonique.

En partant de 80 grammes d'amide j'obtins ainsi 18 grammes de chlorhydrate de l'amine non saturée, c'est-à-dire 21,2 % de la quantité calculée ; j'en retirai 12 grammes de la base (18,8 % de la théorie). Des essais ultérieurs sur de plus petites quantités donnèrent des rendements un peu meilleurs.

Le chlorhydrate de cyclohepténamine est dissous dans l'eau ; la solution est saturée par de la potasse et la base ainsi séparée, isolée dans un entonnoir à séparation, séchée sur de la baryte anhydre puis distillée dans un courant de vapeur d'eau.

La cycloheptènamine bout à 163° (sous 724 millimètres de pression, point d'ébullition corrigé 166°).

C'est un liquide incolore, facilement mobile dont l'odeur rappelle celle des bases terpéniques, surtout celle de la dihydrocarvylamine.

0,1774 gr. donnent. . . . . 0,4899 gr. CO^2 et 0,1845 gr. H^2O

	Calculé pour $C^7H^{13}Az$	Trouvé
C.	75,56	75,32
H.	11,81	11,66

La base est facilement volatile avec la vapeur d'éther ; elle attire l'acide carbonique avec avidité et forme un carbonate cristallisé en belles aiguilles qui se dissout facilement dans l'eau et qui se vaporise lentement par exposition à l'air.

La Δ^2-cycloheptènamine se dissout une quantité très notable d'eau ; la solution saturée à froid devient laiteuse quand on la chauffe ; l'amine est difficilement soluble dans l'eau à froid, encore plus difficilement à chaud.

La base décolore aussitôt et en grande quantité le permanganate en solution sulfurique.

Dérivés du Δ^2-aminocycloheptène

Chlorhydrate $C^7H^{11}AzH^2HCl$. — Ce sel est hygroscopique et se dissout dans l'eau avec une facilité extrême, très facilement aussi dans l'alcool éthylique et l'alcool méthylique Il cristallise de sa solution alcoolique par addition d'éther en aigrettes de fines aiguilles brillantes et en feuillets longs et minces. Il fond en se décomposant à 172-174°.

0,1784 gr. donnent. . . . . 0,1710 gr. de AgCl

	Calculé pour $C^7H^{14}AzCl$	Trouvé
Cl	24,01	23,71

Chloroplatinate $(C^7H^{13}Az.HCl)^2PtCl^4$. — Il est facilement soluble dans l'eau, l'acide chlorhydrique et l'alcool. Il se sépare de sa solution évaporée en feuillets cristallins légers et chatoyants qui ne présentent pas sous le microscope des contours bien définis. Pour l'analyse le sel fut cristallisé dans l'eau. Il ne contient pas d'eau de cristallisation et fond à 208-210 en se décomposant.

0,1892 gr. donnent. . . . . . . 0,0589 gr. de platine

	Calculé pour $C^{14}H^{28}Az^2Cl^6Pt$	Trouvé
Pt	30,83	31,03

Chloroaurate. $C^7H^{13}AzHCl.\ AuCl^3$. — Le chlorure d'or donne dans la solution chlorhydrique de la base un précipité abondant jaune de bronze formé de feuillets minces, qui a été analysé directement après dessiccation sur l'acide sulfurique, car il se décompose quand on le fait recristalliser. Aussi c'est à peine si on pût éviter la présence d'or libre. Le chloroaurate est facilement soluble dans l'eau chaude, très facilement dans l'acétone. Il fond en se décomposant à 120-121°.

0,1627 gr. donnent. . . . . . . 0,0714 gr. d'or

	Calculé pour $C^7H^{14}AzCl^4Au$	Trouvé
Au	43,71	43,88

Phenylsulfourée. — La base primaire s'unit en solution éthérée à l'isocyanate de phényle avec un

grand échauffement et le liquide laisse bientôt déposer de belles aiguilles incolores et des feuillets à 4 côtés. L'urée est très peu soluble dans l'eau chaude, pas du tout dans l'eau froide. Au contraire elle est facilement soluble dans l'alcool froid, très facilement dans l'alcool chaud et l'éther acétique, assez difficilement dans l'éther. Par cristallisation dans une solution alcoolique étendue on obtient de petites tablettes hexagonales minces avec 2 grands côtés et 2 petits). Le point de fusion est 129,5-130°.

0,1926 gr. donnent.	0,1808 gr. SO^4Ba	
	Calculé pour $C^{14}H^{18}Az^2S$	Trouvé
S.	13,02	12,89

Méthyliodure du Δ^2-diméthylaminocycloheptène $C^7H^{11}(CH^3)^3AzI$. — Dans la transformation de la cycloheptènamine en cycloheptadiène par méthylation ultime, on obtient l'iodure quaternaire qui est complètement identique avec l'iodure de Δ^2-cycloheptényltriméthylammonium.

Ce sel ammonium est très facilement soluble dans l'eau et l'alcool, difficilement dans l'acétone ; il cristallise en tablettes à 4 côtés qui fondent en se décomposant à 162-163°. Elles décrépitent.

0,2123 gr. donnent	0,1772 gr. AgI	
	Calculé pour $C^{10}H^{20}AzI$	Trouvé
I	45,13	45,10

Le chloroaurate qui s'obtient à partir de cet iodure par digestion avec du chlorure d'argent, puis précipitation par le chlorure d'or établit également l'identité des deux méthyliodures. Il forme des paillettes brillantes jaunes d'or qui sont facilement solubles dans l'alcool bouillant, très difficilement dans l'alcool froid et qui fondent à 133-134°.

Cette identification démontre la constitution de la base que donne le bromure de cycloheptène sous l'action de la diméthylamine.

Tropilènamine $C^7H^{11}AzH^2$. — J'obtins par la réduction de la phénylhydrazone du tropilène une amine primaire non saturée ayant la composition du diméthylaminocycloheptène. Elle est analogue à la base Δ^2, mais contre toute attente elle en est pourtant différente comme on le voit dans la comparaison des dérivés.

Si on le mélange le tropilène molécule à molécule, c'est-à-dire à poids égaux, avec la phénylhydrazine il se forme aussitôt la phénylhydrazone, pendant que le liquide s'échauffe au dessus de 60° et qu'il se sépare de l'eau ; cette hydrazone brute servit à la réduction.

La phénylhydrazone provenant de 6 grammes de tropilène est dissoute dans 120 centimètres cubes d'alcool et 26 centimètres cubes d'acide acétique. Dans le liquide agité fortement à la turbine et refroidi par de l'eau glacée on introduit par petites portions 125 grammes d'amalgame à 4 °/₀. L'amalgame se liquéfie instantanément sans dégagement d'hydrogène. On ajoute 13 grammes d'acide acétique et de nouveau 62,5 d'amalgame à la température de la salle ; enfin les mêmes quantités d'amalgame et d'acide acétique en chauffant au bain-marie vers 70°. La fin de la réaction est annoncée par une mousse considérable.

L'alcool est chassé au moyen de la vapeur d'eau et le mélange des bases extrait à l'éther du liquide alcalin. On sépare la base de l'aniline en neutralisant exactement le liquide par l'acide chlorhydrique étendu puis l'aniline est enlevée à l'éther.

La tropylènamine séchée sur de la baryte commence à bouillir à 161° et distille pour la plus grande partie à 163° sous 724 millimètres de pression. C'est une huile incolore dont l'odeur rappelle celle de la dihydrocarvylamine — (fraction principale 1,2 gr). — Le rendement est affaibli par la formation pendant la réduction d'une quantité considérable de résines)

0,2033 gr. donnent	0,5621 gr. CO^2 et 0,2098 gr. H^2O	
	Calculé pour $C^7H^{13}Az$	Trouvé
C	75,56	75,41
H	11,81	11,57

La tropilènamine libre ne paraît pas se séparer de la Δ^2-cycloheptènamine.

En solution sulfurique elle est tout à fait instable vis-à-vis du permanganate.

Elle dissout son poids d'eau à froid ; cette dissolution devient laiteuse par échauffement même très faible ; cela n'arrive pas pour la dissolution d'une petite quantité d'eau dans la base. Par l'addition d'une plus grande quantité d'eau la base se sépare sous forme d'une huile légère, qui est de son côté difficilement soluble dans l'eau.

A l'air la base fixe l'acide carbonique, et donne un carbonate qui cristallise peu à peu (plus lentement que celui de base Δ^2). Il est hygroscopique et s'évapore avec le temps.

Une petite quantité de l'amine donne avec l'acide azoteux une huile ne contenant pas d'azote, analogue à la subérone et ayant une odeur piquante. Elle n'est pas complètement stable vis à-vis du permanganate et est indifférente aux réactifs des cétones et des aldéhydes. Elle ne contient donc pas de subérone.

Dérivés de la tropilènamine

Chlorhydrate. — Le chlorhydrate cristallise en aiguilles incolores. Il est très déliquescent et facilement soluble dans l'alcool.

Chloroplatinate $(C^7H^{13}Az\ HCl)^2PtCl^4$. — C'est un précipité de feuillets légers et chatoyants qui cristallise sous la même forme dans l'eau où il est très facilement soluble. Dans l'eau froide, il est plus difficile-

ment soluble que celui de l'amine Δ^2. Il fond en se décomposant vers 227-229° en se ramollissant auparavant.

0,1569 gr. donnent. . . . . 0,0481 gr. platine

	Calculé pour $C^{14}H^{28}Az^2Cl^6Pt$	Trouvé
Pt.	30,83	30,66

Chloroaurate $C^7H^{13}Az.\ HCl.\ AuCl^3$. — Précipité cristallin, très facilement soluble dans l'alcool et l'acétone, dans l'eau chaude, plus difficilement dans l'eau froide, quoique notablement soluble encore. Le sel cristallise de l'eau bouillante en beaux feuillets légers, jaune d'or. Le point de fusion s'élève beaucoup par cristallisation. Il se fixe à 190-191° et il y a décomposition simultanée

0,1346 gr. donnent. . . . . 0,0857 gr. d'or

	Calculé pour $C^7H^{14}AzCl^4Au$	Trouvé
Au	43,71	43,61

Phénylsulfourée $C^7H^{11}AzH.\ (C^6H^5AzH)CS$. — Quand on réunit de la tropilènamine et de l'isocyanate de phényle en solution éthérée, la sulfourée cristallise lentement en tablettes rhombiques, magnifiquement formées, très réfringentes et en prismes. Par cristallisation dans l'alcool étendu, on obtient de petites tablettes rhombiques. Les solubilités sont identiques à celles de l'urée du Δ^2-aminocycloheptène. Le point de fusion est différent de celui de cette dernière ; il est placé entre 124 et 125° et reste constant par cristallisation.

0,1848 gr. donnent. . . . . . . 0,1718 gr. SO^4Ba

	Calculé pour $C^{14}H^{18}Az^2S$	Trouvé
S	13,02	12,77

Réduction du tropilène

Comme j'avais à décrire ici la réduction de la phénylhydrazone du tropilène en tropilènamine en faisant des remarques sur des relations de cette dernière avec la Δ^2-cycloheptènamine, je puis aussi compléter quelque peu les indications que j'ai données sur la réduction du tropilène, il y a plusieurs années, à une autre place.

Quand on prend pour point de départ, l'observation de C. Ciamician et P. Silber sur le passage du tropilène à l'acide adipique par oxydation au moyen du permanganate de potasse, il y a deux formules de constitution possible pour le tropilène, l'ancienne de Merling d'après laquelle ce serait une tétrahydrobenzaldéhyde, la Δ^2-tétrahydrobenzaldéhyde (formule I).

(I) [cycle à six chaînons : CHO sur le carbone CH, relié à CH² — CH, CH² — CH², CH²]

(II)
$$\begin{array}{l} CH^2 - CH^2 - CO \\ | \qquad\qquad\qquad\ \ | \\ | \qquad\qquad\qquad CH \\ | \qquad\qquad\qquad \| \\ CH^2 - CH^2 - CH \end{array}$$

ou la mienne fondée sur la décomposition de la tropine en acide pimélique et d'après laquelle le tropilène serait la Δ^1-cycloheptènone (formule II). Plusieurs propriétés du tropilène plaident en faveur de cette formule, par exemple la formation d'une combinaison oxyméthylénique et benzylidénique Cependant, quelque chose dans l'aspect de la substance peut la faire considérer comme une aldéhyde son odeur aldéhydique et sa sensibilité aux réactions d'oxydation.

Il fallait attendre une distinction, de la réduction du tropilène.

Beaucoup d'agents de réduction, comme le sodium en solution dans l'alcool ou dans l'éther humide, comme l'amalgame de sodium, agissent sur le tropilène avec formation de substances sirupeuses à poids moléculaire élevé, ce qui est très compréhensible après les beaux travaux de Harries sur la réduction des cétones αβ non saturées en dicétones saturées.

Au contraire, la réduction par la poudre de zinc et l'acide acétique donne un résultat simple ; il se forme un produit de réduction $C^7H^{12}O$ qui n'est sûrement pas une aldéhyde, mais une cétone saturée. Ce n'est pas la subérone contrairement à ce qu'on devait attendre, mais un isomère qui se sépare de la cycloheptanone par son point d'ébullition, environ 10° plus bas, par son point de fusion, et par la solubilité de sa semicarbazone.

Cette cétone présente de grandes analogies avec les trois méthylcyclohexanones, sur lesquelles la littérature est très complète, et elle est très vraisemblablement identique avec l'une de ces méthylcyclohexanones. On peut supposer que dans la réduction du tropilène il s'est fait une migration qui a transformé la chaîne à 7 atomes de carbone en une chaîne à 6 atomes méthylées.

$$\begin{array}{l} CH^2 - CH^2 - CO \\ | \qquad\qquad\qquad | \\ | \qquad\qquad\quad CH \\ | \qquad\qquad\qquad \| \\ CH^2 - CH^2 - CH \end{array} + 2\,H = \begin{array}{l} CH^2 - CH^2 - CO \\ | \qquad\qquad\qquad | \\ | \qquad\qquad\qquad | \\ CH^2 - CH^2 - CH - CH^2 \end{array}$$

Il est moins plausible d'admettre que le changement de la chaîne a eu lieu déjà précédemment, dans la formation du tropilène, comme le suppose la formule d'une dihydrobenzaldéhyde ; à partir des méthylcyclohexènones avec une double liaison dans la chaîne on ne peut pas obtenir d'acide adipique ; sa formation serait encore beaucoup plus claire en admettant la formule de constitution d'une méthylènecyclohexanone :

CH^2
‖
C
CH^2 — — CO
CH^2 — — CH^2
CH^2

Quoi qu'il en soit, la réduction du tropilène en une cétone saturée est une preuve suffisante contre l'hypothèse de la formule aldéhydique.

Cétone $C^7H^{12}O$ — En suivant l'exemple donné par Wallach, pour la réduction de la carvone, on chauffe au réfrigérant ascendant pendant 4 heures, 5 grammes de tropilène, 75 grammes d'acide acétique cristallisable et 25 grammes d'eau, avec addition de 25 grammes de poudre de zinc. Dans un autre cas, on fit la réduction à la température du bain-marie, avec de la poudre de zinc et de l'acide acétique exempt d'eau. Le produit de la réduction est séparé par entraînement à la vapeur d'eau du liquide rendu alcalin. L'huile qui se sépare n'est pas tout à fait stable au permanganate ; aussi on additionne le distillat de carbonate de soude et on le traite par le permanganate jusqu'à coloration rouge persistante ce qui est rapidement atteint. On distille de nouveau dans la vapeur d'eau, on sépare dans un entonnoir à décantation et on sèche sur du carbonate de potasse.

On obtient ainsi une huile incolore, mobile, d'une odeur intense de subérone. Après des distillations répétées, elle passe, pour la plus grande partie, à 169-170° (corrigé) alors que la subérone bout à 179° (corrigé).

0,2615 gr. donnent . . . . 0,7162 gr. CO^2 et 0,2530 gr. H^2O

	Calculé pour $C^7H^{12}O$	Trouvé
C	74,92	74,70
H	10,81	10,75

Les réactions de ce produit de réduction sont celles d'une cétone, sans aucun doute ; il est stable au permanganate, n'est pas très réducteur et ne donne pas un acide monobasique par l'action de l'oxyde d'argent et des autres agents d'oxydation ; il est oxydé par l'acide azotique. Il ne se forme pas un produit d'oxydation unique, mais un mélange de plusieurs acides cristallisés. Cette cétone donne, avec le bisulfite, un produit d'addition cristallisé ; elle réagit sur la phénylhydrazine, l'hydroxylamine et la semicarbazide.

Semicarbazone $C^7H^{12}CH^3OAz^3$. — La semicarbazone de cette cétone se sépare de celle de la subérone qui lui a été comparée, par sa solubilité beaucoup moindre dans l'alcool méthylique. Elle s'y dissout facilement à chaud, difficilement à froid et en cristallise en aiguilles incolores et en feuillets légers hexagonaux fondant à 185-186° par échauffement lent, pendant que le dérivé de la subérone fond à 163-164°.

0,1576 gr. donnent. . . . . 37,1 cc. d'azote à 22° et 717 mm. de pression

	Calculé pour $C^8H^{15}OAz^3$	Trouvé
Az	24,88	25,12

Décomposition du Δ^2-aminocycloheptène en cycloheptadiène

Méthylation. — On mélange 12 grammes de cyclohepténamine avec 36 grammes d'alcool méthylique et on ajoute d'abord 15 grammes (1 molécule) d'iodure de méthyle étendu de 7,5 gr. d'alcool méthylique, puis quand la réaction est terminée, on ajoute en alternant, par toutes petites portions, 30 grammes d'iodure de méthyle étendu et 12,2 gr. de potasse caustique dissous dans 48 grammes d'alcool méthylique. Enfin on chauffe le liquide au réfrigérant ascendant au bain-marie en ajoutant peu à peu, dans l'espace de quelques heures, 2 molécules d'iodure de méthyle et 2 de potasse caustique, soit 30 grammes d'iodure de méthyle et la solution dans l'alcool méthylique de 12,2 grammes de potasse caustique ; alors, on a une réaction neutre.

On ajoute encore un peu de potasse caustique et on chasse l'alcool méthylique dans un courant de vapeur d'eau ; il ne part ainsi qu'une trace de la base. On a donc obtenu un passage quantitatif au sel ammonium. Une lessive de carbonate de soude précipite celui-ci complètement après refroidissement. On le sépare le plus rapidement possible à la trompe, on le lave avec un peu d'acétone et on le sèche sur une assiette poreuse.

Comme le méthyliodure contient encore de la potasse et de l'iodure de potassium on le purifie avant sa transformation en hydrate d'oxyde, et, de préférence, par extraction au moyen d'une grande quantité de chloroforme. On évapore à sec la solution chloroformique dans le vide, on reprend le méthyliodure par l'eau et chasse encore le chloroforme restant par la chaleur.

En traitant l'iodure par de l'oxyde d'argent fraîchement précipité et bien lavé on obtient l'oxyde d'ammonium qui se décompose par distillation en donnant le cycloheptadiène. Le rendement est de 6,9 gr., c'est-à-dire 67 °/₀ de la théorie. La différence entre la quantité obtenue et la quantité calculée provient de la formation inverse de base tertiaire dont il a été isolé plus d'un gramme. Elle a été obtenue, sans doute parce que l'on traitait un sel, non complètement débarrassé d'alcali, en plus grande quantité que dans la distillation d'un hydrate d'oxyde d'ammonium préparé à partir d'une diméthylamine pure.

Pour isoler la base tertiaire, on évaporait sur l'acide sulfurique à la température ordinaire, le distillat séparé du carbure et acidulé et on en séparait l'amine au moyen de potasse caustique. L'huile obtenue d'une odeur piquante et narcotique présentait dans la comparaison de ses sels une identité complète avec le Δ^2-diméthylaminocycloheptène formé à partir du bromure de cycloheptène.

Le chloroplatinate est facilement soluble dans l'eau chaude, très difficilement dans l'eau froide. Il cristallise de sa dissolution chaude en prismes pointus et en aiguilles fondant à 177-178° en se décomposant (le chloroplatinate de la base Δ^2 fond en même temps). Il présente la facile solubilité caractéristique dans l'acide chlorhydrique.

Cycloheptadiène. — Le carbure séché sur du chlorure de calcium distille sur le sodium presque complètement entre 118 et 119° sous 720 millimètres de pression et présente les propriétés de l'hydrotropilidène

0,1562 gr. donnent. . . . . . . 0,5104 gr. CO^2 et 0,1201 H^2O

	Calculé pour C^7H^{10}	Trouvé
C.	89,27	89,12
H.	10,63	10,67

Cette préparation de cycloheptadiène servit plus loin à la transformation en tropilidène et en α-méthyltropidine (5 grammes C^7H^{10} donnent 2,4 gr. C^7H^8 et 1,5 gr. $C^9H^{18}Az$).

Bromhydrate de cycloheptadiène (bromure de cycloheptène) :

```
CH² — CH² — CHBr
|            |
|            CH
|            ||
CH² — CH² — CH
```

Le cycloheptadiène fixe rapidement l'acide bromhydrique à froid et se transforme quantitativement en un monobromhydrate.

Au carbure d'hydrogène, on ajoute en refroidissant et goutte à goutte, deux fois et demi la quantité théorique d'une dissolution d'acide bromhydrique à 40 % dans l'acide acétique et on agite fréquemment le liquide. Il se sépare une huile très réfringente qui tombe au fond. Après 3 heures, on ajoute au liquide dans l'entonnoir à décantation de petits morceaux de glace et de l'eau glacée.

On voit alors que la tranformation a été complète car la couche supérieure du liquide ne contient plus d'huile, mais toute celle-ci, au contraire, se trouve au fond du vase. On reprend le bromure à l'éther, on lave plusieurs fois à l'eau la solution éthérée ; puis avec une solution glacée de carbonate de soude très étendue, puis de nouveau à l'eau ; on sèche sur du chlorure de calcium et on évapore l'éther dans le vide.

Le bromhydrate distille à point fixe à 85°, sous 12 millimètres de pression, sous forme d'une huile incolore, réfringente, d'une odeur faible mais pénétrante et ne laisse qu'un faible résidu sirupeux.

0,3685 gr. donnent. . . . . . . 0,3934 gr. de bromure d'argent

	Calculé pour $C^7H^{11}Br$	Trouvé
Br	45,70	45,43

Le bromure réduit le permanganate et décolore immédiatement le brome en solution acétique. Il réagit déjà très violemment à froid sur l'acide azotique fumant. Avec la diméthylamine il donne le Δ^2-diméthylaminocycloheptène.

Bibromure de cycloheptadiène (1-4-Bibromocycloheptène) :

```
CH² — CH² — CHBr
|            |
|            CH
|            ||
CH² — CHBr — CH
```

On effectue l'addition de 2 atomes de brome conformément à la marche suivie par J. Thiele pour la préparation du dibromure de butadiène. On ne peut opérer sur de grandes quantités, car il se forme du tétrabromure de cycloheptadiène en grande quantité.

La dissolution de 10 grammes de carbure dans 100 grammes de chloroforme sec exempt d'alcool est maintenue pendant toute l'opération à — 5°. A travers le bouchon du vase passe la tige d'un agitateur de Frankenstein, par le tube duquel on introduit lentement une dissolution de 17 grammes de brome sec et exempt d'acide sulfurique dans 68 grammes de chloroforme, ce qui dure environ 1 heure et demi. Le brome est aussitôt décoloré et il ne se dégage que des traces d'acide bromhydrique.

On évapore la solution chloroformique dans le vide à la température ordinaire et on obtient le bromure brut en quantité calculée.

Par fractionnement dans le vide, il reste un faible résidu fortement coloré et sirupeux et la plus grande quantité distille. Par des distillations répétées, elle passe alors, presque complètement, à 123° sous 15 millimètres de pression et à 132° sous 23 millimètres.

Le rendement, après le premier fractionnement, est de 22 grammes, c'est-à-dire 81,5 % de la quantité théorique.

0,3013 gr. donnent. . . . . . . 0,4435 gr AgBr

	Calculé pour $C^7H^{10}Br^2$	Trouvé
Br	62,96	62,64

Ce bibromure est une huile incolore, assez épaisse, d'une odeur douce et persistante ; à l'air, elle se colore rapidement et dégage de l'acide bromhydrique après une plus longue exposition. Il est miscible aux dissolvants organiques usuels. Il produit des brûlures sur la peau. Il est tout à fait instable vis-à-vis du permanganate ; il décolore le brome en solution acétique.

Tétrabromure de cycloheptadiène $C^7H^{10}Br^4$. — Le carbure fixe en solution dans différents solvants 4 atomes de brome, mais plus lentement et moins aisément que 2 atomes ; je n'ai pas pu obtenir ce tétrabromure cristallisé.

On dissout 0,4 gr. de cycloheptadiène dans 3,6 gr. d'acide acétique cristallisable et on introduit goutte à goutte en refroidissant 1,4 gr. de brome dissous dans 12,6 gr. d'acide acétique ; après addition d'environ 9 grammes de solution de brome, le brome se fixe beaucoup plus lentement et la couleur reste jaune. On précipite le bromure par la glace et l'eau glacée ; on l'isole par l'éther et on le débarrasse pour l'analyse des dernières portions de dissolvant et d'humidité en faisant passer à travers l'huile un courant d'air sec sous pression réduite.

Le tétrabromure forme une huile incolore, non solidifiable et se présente comme stable vis-à-vis du permanganate. L'analyse ne donne pas de résultat très précis, mais montre cependant qu'il y a eu addition de 4 atomes de brome.

0,2178 gr. donnent. . . . . . . 0,3928 gr de bromure d'argent

	Calculé pour $C^7H^{10}Br^4$	Trouvé
Br	77,27	76,75

III. Préparation du cycloheptatriène a partir du cycloheptadiène

(1-4-*tétraméthyldiaminocycloheptène*) :

$$\begin{array}{lcl} CH^2 - CH^2 - & CH & - Az - (CH^3)^2 \\ | & | & \\ | & CH & \\ | & \| & \\ CH^2 - CH - & CH & \\ \quad\quad | & & \\ \quad Az(CH^3)^2 & & \end{array}$$

Dans l'action du dibromure de cycloheptadiène sur la diméthylamine, il se forme en particulier une diamine qui permet une transformation du carbure d'hydrogène à deux liaisons doubles en un carbure à trois liaisons doubles. Comme j'ai trouvé une meilleure méthode pour cette transformation je n'ai pas étudié très en détail la diamine obtenue comme produit intermédiaire.

On fait réagir, en refroidissant dans la glace, sur 50 grammes de dibromure 4 molécules de diméthylamine en solution à 20 % dans l'alcool méthylique et on laisse le liquide qui s'échauffe de lui-même passer la nuit dans un ballon fermé. Le mélange des bases obtenues est alors séparé des huiles contenant de l'oxygène et pas d'azote, insolubles dans les acides minéraux et qui se produisent en grande quantité. Ni ces dernières, ni le produit basique de la réaction ne sont exempts de brome. Ce produit basique (24,7 gr.) se montrait à la distillation, formé d'une petite quantité de monoamine et d'une quantité prépondérante de diamine.

La fraction principale distillait entre 225 et 235 (18 grammes) sous la forme d'une huile soluble dans l'eau, mobile, à odeur ammoniacale et se composait vraisemblablement d'un mélange des deux diamines isomères cis et cis-trans.

I. 0,1184 gr. donnent . . . . . . 0,3139 CO^2 et 0,1306 H^2O

II. 0,2019 » . . . . . . 28,9 cc. d'azote à 16° sous 718,5 mm. de pression

	Calculé pour $C^{11}H^{12}Az^2$	Trouvé I	Trouvé II
C	72,41	72,31	»
H	12,19	12,26	»
Az	15,40	»	15,76

Le tétraméthyldiaminocycloheptène s'unit à l'iodure de méthyle et le produit d'addition, pulvérulent, ayant une réaction neutre, est transformé en hydrate d'oxyde, sans purification préalable, au moyen d'oxyde d'argent fraîchement précipité et bien lavé. Cet hydrate d'oxyde se décompose par distillation en triméthylamine et carbure non saturé que l'on extrait du distillat acidulé, que l'on sèche, puis que l'on distille plusieurs fois sur du sodium métallique. Le carbure est tout d'abord souillé par des impuretés bouillant plus haut et contenant de l'oxygène que l'on élimine par fractionnement. Le carbure bout alors à 114° sous 721 millimètres de pression et il a la composition du tropilidène.

0,1606 gr. donnent . . . . 0,5352 gr. CO^2 et 0,1269 gr. H^2O.

	Calculé pour C^7H^8	Trouvé
C	91,22	90,89
H	8,78	8,86

L'identité de ce carbure avec le tropilidène préparé d'une autre façon résulte de sa transformation en α-méthyltropidine par addition d'acide bromhydrique et action de la diméthylamine sur le bromhydrate.

Cycloheptatriène :

```
CH² — CH = CH
|          |
|          CH
|          ||
CH = CH — CH
```

Le dibromure 1-4 du cycloheptadiène perd par action de la quinoléine 2 molécules d'acide bromhydrique et donne le carbure C^7H^8, c'est-à-dire le tropilidène découvert par Ladenburg.

10 grammes de dibromure purifié par fractionnements répétés dans le vide sont placés dans un ballon à fractionnement dont le tube de dégagement s'élève obliquement et se trouve lié avec un réfrigérant à reflux. On chauffe très lentement avec 40 grammes de quinoléine. La réaction commence à température modérée. Elle se trahit par la coloration sombre que prend le liquide, et devient violente vers 150-165° si bien que le liquide commence déjà à bouillir fortement à cette température. On maintient encore le liquide en ébullition violente pendant environ 6 minutes.

Puis on enlève le réfrigérant et le liquide est distillé dans le ballon à fractionnement tant que le distillat, que l'on dirige dans de l'acide sulfurique étendu, retient encore quelque chose d'insoluble. Le carbure distille tout d'abord et ses dernières portions sont mélangées avec les premières portions de la quinoléine.

On sépare le carbure dans un petit entonnoir à séparation, on le lave à l'acide sulfurique étendu, puis à l'eau et on le sèche sur du chlorure de calcium fondu. Il ne contient pas trace de brome et le rendement est presque quantitatif (3,4 gr. au lieu de 3,6 gr. calculé). En tout on obtient 23,9 de carbure à partir de 70 grammes de dibromure.

Le cycloheptatriène synthétique présente exactement le point d'ébullition, l'odeur particulière rappelant celle de l'ail et celle du toluène, et tous les autres caractères du tropilidène. Il reste liquide dans un mélange réfrigérant de neige carbonique et d'éther (comme le cycloheptadiène). Distillé sur le sodium métallique qui n'agit pas sur le carbure il passe, presque de la première à la dernière goutte à température fixe à 113-114° sous 724 millimètres de pression.

Température d'ébullition corrigée 116.
Point d'ébullition du tropilidène (d'après Ladenburg) peut être non corrigé 114°
» » (d'après Merling) 117° sous 749 millimètres
» » (d'après une nouvelle détermination faite par nous) (115,5-116,5) corrigé

0,2392 gr. donnent . . . . 0,7972 gr. de CO^2 et 0,1893 gr. H^2O

	Calculé pour C^7H^8	Trouvé
C	91,22	90,90
H	8,78	8,87

La densité du cycloheptatriène fut prise immédiatement après sa préparation

$$d_4^0 = 0,9082.$$

Ladenburg a trouvé pour le tropilidène la valeur un peu plus élevée

$$d_4^0 = 0,9129.$$

Le poids spécifique du carbure synthétique s'élève notablement quand on l'abandonne dans un vase fermé par un bouchon de liège.

Par exposition à l'air le cycloheptatriène se résinifie, alors qu'il reste inaltéré dans des tubes de verre scellés ; il ne paraît pas posséder de tendance à la polymérisation.

En solution alcoolique il donne avec l'acide sulfurique une coloration brun rouge foncé, peu caractéristique, avec l'éthylate de sodium une coloration intense brun foncé.

Le cycloheptatriène préparé à partir de la subérone, servit pour le passage au monobromhydrate, à l'α-méthyltropidine, au Δ^4-diméthylaminocycloheptène, au tropane, à la tropidine et dans toutes ces réactions il ne présenta aucune différence avec le tropilidène employé parallèlement. Ceci prouve l'identité des carbures.

Le Prof. J. F. Eykmann a eu la bonté de déterminer aussi les constantes réfractométriques du cycloheptatriène synthétique. On trouve des nombres analogues à ceux trouvés pour le carbure à deux liaisons doubles. Les réfractions moléculaires ont des valeurs inférieures à celles obtenues par M. Eykmann, auparavant avec une matière préparée par Merling. Cela tient sans doute au différent état de pureté du corps ; mais, par contre, il y a identité complète des différentes dispersions.

CYCLOHEPTATRIÈNE C^7H^8

	H_β	H_α	A	$H_\beta - H_\alpha$
MP = 92. . .	1,53688	1,51751	1,49392	0,01937
d 17°,5 = 0,8929 .	55,32	53,32 .	50,89	2,00 . . $(n-1)$ VM
	32,17	31,20	29,99	0,97 . . $\frac{n^2-1}{n^2+2}$ VM
VM = 103,04. .	72,45	70,01	67,01	2,47 . . $\frac{n^2-1}{n+0,4}$ VM

Le Prof. Eykmann remarque dans ces déterminations que le carbure C^7H^{10} avec deux doubles liaisons présente une dispersion tout à fait identique à celle du toluène, mais que le cycloheptatriène en présente une beaucoup plus élevée ; c'est là un fait qui contredit la théorie optique de Brühl sur les doubles liaisons.

Les constantes les plus importantes des carbures heptacycliques sont réunies dans la table suivante :

	Point d'ébullition	Masse spécifique	Indice
Cycloheptane (subérane) C^7H^{14}	117-117,5 Therm. de la vapeur Pression H = 743 mm.	d_0^0 = 0,8253	»
Cycloheptène (subérylène) C^7H^{12}	114,5-115,5 Therm de la vapeur	d_0^0 = 0,8407	»
Cycloheptadiène (hydrotropilidène) C^7H^{10} .	120-121 corrigé	d_0^0 = 0,8810	n_α = 1,49597
Cycloheptatriène (tropilidène) C^7H^8 . . .	116 corrigé	d_0^0 = 0,9083	n_α = 1,51751

Monobromhydrate du cycloheptatriène C^7H^9Br. — Comme le carbure non saturé fixe déjà à froid 2 molécules d'acide bromhydrique, pour obtenir le monobromhydrate on ne fait agir que la quantité moléculaire d'acide bromhydrique avec un léger excès ; la formation de dibromhydrate ne peut être empêchée complètement ; mais on peut séparer, par fractionnement dans le vide, ce produit accessoire du monobromhydrate obtenu avec un bon rendement et qui bout beaucoup plus bas.

A 20 grammes de cycloheptatriène on ajoute en refroidissant fortement une dissolution à 40 ou 45 % d'acide bromhydrique dans l'acide acétique et la quantité totale nécessaire en une seule fois.

Tout d'abord on ne remarque aucune action et le liquide reste séparé en deux couches, même quand on agite. On met à digérer dans une machine à agiter pendant 10 minutes ; pendant que le liquide s'échauffe à la température de la salle et même un peu plus haut à cause de la réaction commençante, les deux couches se réunissent en une dissolution claire qui se scinde, du reste, de nouveau quand on la refroidit.

Après 2 heures à la température de la salle, le liquide sent fortement le bromure et ne fume plus que faiblement; même par un violent refroidissement on n'obtient plus de séparation en deux couches, mais simplement cristallisation de l'acide acétique.

On sépare alors le bromhydrate par addition de glace. Il y a séparation d'une huile plus lourde. On l'isole à l'éther, la solution éthérée est lavée plusieurs fois à l'eau glacée, avec une solution glacée et très étendue de carbonate de soude, puis avec de l'eau et enfin séchée sur du chlorure de calcium. Après que l'éther a été distillé dans le vide, le bromure reste sous forme d'une huile limpide, jaune clair. Par un fractionnement sous pression réduite, on obtient 24,5 gr. de monobromhydrate (65 % de la théorie) et 4 grammes de dibromhydrate La quantité du premier oscilla dans différentes opérations entre 23.6 gr. et 25.9 gr. ; celle du dernier entre 3,7 gr. et 6 3 gr. ; le premier est d'abord un peu trouble et insuffisamment pur pour l'analyse ; mais après des distillations répétées il bout à point fixe et devient complètement pur.

Le monobromhydrate bout à 74-75° sous 8 à 9 millimètres de pression ou à 87 sous 20,5 mm. C'est une huile limpide, presque incolore, d'une odeur intense et persistante. Sa densité est

$$d_4^{14} = 1,4003$$

0,3471 gr. donnent . . . . 0,3791 gr. AgBr

	Calculé pour C^7H^9Br	Trouvé
Br.	46,21	46,48

Dibromhydrate du cycloheptatriène $C^7H^{10}Br^2$. — C'est un produit accessoire de la préparation du monobromhydrate mais on l'obtient avec un très bon rendement (plus de 80 % de la théorie) en faisant agir sur le carbure, à la température ordinaire pendant un jour, un excès d'une solution concentrée d'acide bromhydrique dans l'acide acétique. On l'isole comme le monobromhydrate.

Le dibromhydrate est une huile lourde, incolore, très réfringente, d'une odeur particulière et pénétrante bouillant à 125-126° sous 15 millimètres. Vraisemblablement elle est formée d'un mélange d'isomères géométriques car on remarque que pendant la distillation il passe des portions cristallines qui se dissolvent à froid dans la masse principale huileuse

0,1424 gr. donnent . . . . 0,2100 gr. AgBr

	Calculé pour $C^7H^{10}Br^2$	Trouvé
Br.	62,96	62,76

Le dibromhydrate réduit instantanément le permanganate et fixe le brome en solution acétique.

Il est très vraisemblablement différent du dibromure de cycloheptadiène qui présente le point d'ébullition indiqué, car il n'est pas possible d'obtenir par action de la méthylamine en solution dans l'alcool méthylique sur le dibromhydrate, l'isotropidine ou des bases tertiaires, alors que l'obtention d'isotropidène, dans ces conditions, est caractéristique pour le dibromure d'hydrotropilidène.

(*A Suivre*).

CONTRIBUTION A L'HISTOIRE DE LA SYNTHÈSE DE L'ALCOOL

Par **M. P. Fritzsche** (1).

Dans les *Comptes rendus*, t. CXXVIII, p. 862, M. Berthelot a publié une note *sur la synthèse de l'alcool.* Il y dit que certains ouvrages présentent sous un faux jour l'histoire de la synthèse de l'alcool en attribuant la paternité de celle-ci à Hennel. D'après M. Berthelot, Hennel n'aurait pas fait les observations qui lui sont attribuées ni n'aurait jamais élevé la prétention d'avoir fait cette découverte.

A la suite de cette publication de M. Berthelot, une rectification a été insérée dans le supplément du *Traité* de Beilstein, p. 72, l. XXVIII, rectification se rapportant au t. I de la première édition, p. 222, l. XIV.

Nous croyons utile de mettre les citations bibliographiques relatives à ce sujet sous les yeux des lecteurs, afin qu'ils puissent juger par eux-mêmes, s'il est juste de dénier à Hennel le mérite d'avoir découvert la synthèse de l'alcool, comme le fait M. Berthelot.

En 1827, Hennel décrivait des expériences sur l'acide sulfovinique et arrivait à la conclusion que ce composé devait renfermer un hydrocarbure possédant la propriété de saturer partiellement l'acide sulfurique. Son travail, qui semble avoir eu quelque retentissement, a été publié dans le *Philosophical Magazine* et les *Philosophical Transactions*. Le passage qui nous intéresse particulièrement est ainsi conçu (2) :

« Ayant exposé ces résultats à M. Faraday, j'ai reçu de celui-ci une portion d'acide sulfurique que, dans ses recherches sur la décomposition de cet acide sous l'action de la chaleur, il avait saturé de gaz oléfiant. L'acide avait absorbé quatre-vingts fois environ son volume de gaz; il était coloré en brun foncé et possédait une odeur rappelant celle de l'huile de vin. L'échantillon a été saturé de carbonate de potasse, évaporé à siccité et le résidu sec a été digéré avec de l'alcool. La solution alcoolique a fourni une petite quantité d'un sel qui possédait la forme cristalline et les caractères généraux du sel déjà décrit par moi (sulfovinate de potasse).

« Il semble donc que l'hydrocarbure formé par 6 parties en poids de carbone et 1 partie en poids d'hydrogène a la faculté de s'unir à l'acide sulfurique et qu'il fournit toujours le même composé, c'est-à-dire l'acide sulfovinique, soit qu'il se dégage d'abord et se combine ensuite à l'acide sulfurique, comme c'est le cas du gaz oléfiant, soit qu'il est engendré par l'alcool. »

En 1828, Hennel (3) écrit :

« Lorsqu'on chauffe l'éther avec l'acide sulfurique, on trouve de l'huile de vin et de l'acide sulfovinique parmi les produits formés. Comme cet acide sulfovinique se décompose facilement par la dilution en alcool et acide sulfurique, on a là un moyen de transformer l'éther en alcool. On peut donc convertir à volonté l'éther en alcool et l'alcool en éther, si l'on amène l'hydrocarbure de ces substances à cet état particulier qu'il assume en se combinant à l'acide sulfurique pour former l'acide sulfovinique. Nous pouvons même aller plus loin et produire, soit de l'alcool, soit de l'éther en employant le gaz oléfiant comme base hydrocarbonée. Car j'ai montré dans le dernier paragraphe qu'en se combinant à l'acide sulfurique, le gaz oléfiant forme de l'acide sulfovinique et que celui-ci peut fournir, suivant le cas, de l'éther ou de l'alcool. »

Il est donc tout à fait inadmissible que Hennel n'eût pas mesuré la portée de son observation et qu'il ne l'eût pas poursuivie pour cette raison. Cette observation s'accordait tellement avec ses idées sur les rapports qui existaient entre l'éthylène et l'alcool, que Hennel a commis l'erreur de la considérer comme complètement établie et n'a pas cherché à la confirmer par d'autres recherches. Hennel revendique expressément la découverte de la voie qui conduit de l'éthylène à l'alcool.

L'importance attachée par d'autres à la découverte de Hennel, ressort des paroles suivantes de Liebig (4) : «..... Ces belles idées ont été adoptées par Dumas et Boullay dans leur beau travail sur les éthers et façonnées en une théorie générale après que Hennel eût cherché, bien avant ces chimistes, à démontrer, dans son travail sur l'huile de vin et l'acide sulfovinique, que l'acide sulfovinique était une combinaison de gaz oléfiant et d'acide sulfurique. »

Page 7 de la même publication Liebig dit encore :

« Une troisième preuve décisive contre la nouvelle manière de voir est fournie par l'expérience de Hennel dans laquelle il a obtenu une certaine quantité de sulfovinate de potasse au moyen d'acide sulfurique ayant absorbé quatre-vingts fois son volume de gaz oléfiant. »

(1) *Journal für praktische Chemie*, 1902, p. 597.
(2) Cité d'après *Pogg. Ann.*, t. IX, p. 21.
(3) *Pogg. Ann.*, t. XIV, p. 282.
(4) *Ann. Chem.*, t. IX, p. 2.

Aux yeux de Liebig, la question était tellement importante qu'il a refait l'expérience de Hennel. En se basant sur cette expérience, dont le résultat négatif ne s'explique pas bien et n'a plus besoin d'être réfuté, Liebig est arrivé à la conclusion que l'éthylène n'a aucune affinité pour l'acide sulfurique et s'y dissout dans la même proportion que dans l'eau, l'acide sulfurique n'absorbant, d'après lui, que 1,4 fois son volume de ce gaz.

Il résulte de ces citations que l'analyse publiée dans le *Chemischer Centralblatt*, 1899, p. 1018, de la notice historique de M. Berthelot, n'est pas exacte. Il est dit que Liebig n'aurait pas mentionné le travail de Hennel dans son « mémoire étendu », paru dans les *Annalen*, t. IX, p. 8. M. Berthelot s'exprime d'une manière plus circonspecte : il y dit que Liebig n'aurait pas mentionné le travail de Hennel « dans ses livres ».

Quelque trente années plus tard, M. Berthelot [1] entreprend des recherches sur l'action de l'éthylène sur l'acide sulfurique. Il développe les mêmes idées que Hennel sur le rapport entre l'éthylène et l'alcool, mais il évite avec soin de renvoyer le lecteur aux travaux de cet auteur tout en étant, d'ailleurs, très prodigue de citations bibliographiques. Le fait que les travaux de Hennel ne lui sont pas restés inconnus ressort de ce que, p. 396 de sa note, il mentionne dans le texte entre parenthèse le nom de Hennel en parlant de l'acide sulfovinique étendu. Mais ce que Hennel avait à voir dans l'acide sulfovinique, ce qu'il a fait dans ce domaine et où il a publié ses travaux, le lecteur n'apprend rien à ce sujet.

A l'époque où M. Berthelot a exécuté ses recherches sur l'éthylène, il était absolument nécessaire — pour ne pas donner prise à la malveillance — d'exposer les idées de Hennel et de citer directement son travail.

Le passage contenu dans le premier volume du *Traité* de Beilstein, p. 222, l. XIV, troisième édition et d'après lequel nous devons à Hennel la connaissance des réactions :

$$C^2H^4 + H^2SO^4 = C^2H^5OSO^3H \quad \text{et} \quad C^2H^5OSO^3H + H^2O = H^2SO^4 + C^2H^5OH$$

n'a donc pas besoin d'être modifié.

Complétons cette notice bibliographique de M. P. Fritzsche en rappelant que Thénard (t. IV, 6me éd., **1834**), dit que l'acide sulfovinique soumis à l'ébullition avec de l'eau donne de l'alcool et de l'acide sulfurique monohydraté. Or il ne parlait ainsi qu'en connaissance des travaux de Faraday et de Hennel.

Gmelin dans son *Traité de Chimie*, p. 526, vol. IV, édition allemande publiée en **1848**, et vol. VII, p. 168 de l'édition anglaise publiée en **1855**, avait fait ressortir « que la science par les travaux de Faraday et Hennel avait été mise en possession des moyens de préparer synthétiquement l'alcool ».

Ramsay se trouvant en 1899 à déjeuner à Arcueil, chez un abonné du *Moniteur Scientifique*, fut prié de donner son avis sur la synthèse de l alcool. Il répondit que la question n'avait même pas à être posée, et que Hennel était l'auteur de la synthèse de l'alcool.

Mais il importe de faire remarquer que ce n'est pas seulement en Allemagne et en Angleterre que les savants au courant de la question attribuèrent à Hennel, avec raison, la synthèse de l'alcool. Après Thénard qui l'admettait implicitement, Basset, dans son *Guide théorique et pratique du fabricant d'alcools*, t. I, p. 642 (ouvrage aujourd'hui très rare), dont la 2e édition en 3 volumes, parut en 1868-73, s'étend longuement sur ce sujet. Dans la première édition de son ouvrage il avait attribué à M. Berthelot la synthèse de l'alcool, il s'en excuse dans l'édition de 1868-1873.

« Nous ne marchandions rien à M. Berthelot et nous croyons bien sienne la découverte de la synthèse. En 1858, pendant un séjour à la campagne, nous relûmes l'ouvrage de M. Thénard et nous sûmes à quoi nous en tenir. Les travaux de M. Faraday nous revinrent à la mémoire et, après une constatation, nous vîmes que nous nous étions trompé. Rien de plus simple que de l'avouer nettement. »

Basset ne connut pas les recherches de Hennel, parce que M. Berthelot qui les connaissait bien, comme le fait remarquer M. Fritzsche, s'abstint d'en parler ; dans quels termes se serait-il exprimé s'il avait su que l'on devait, d'après Gmelin, attribuer à Faraday et à Hennel la synthèse de l'alcool ? On peut en juger par les passages suivants :

« Dès 1829, deux hommes illustres, deux maîtres de la science, avaient dirigé leurs recherches vers ce grand *desideratum* de la *synthèse* alcoolique, vers la combinaison de l'éthylène avec l'eau. Il convient d'avouer qu'ils nommaient l'éthylène gaz oléfiant ; mais, pour ne laisser aucun doute dans l'esprit des académiciens de 1864, on doit dire qu'ils préparaient leur gaz oléfiant comme nous préparons l'éthylène,

(1) *Ann. chim. et phys.*, (3), **1885**, t. XLIII, p. 385.

par la décomposition de l'alcool, et que ce gaz oléfiant était parfaitement identique avec l'éthylène du Collège de France.

« Ces deux savants eurent la même idée.

« Ils voulurent profiter de la *réaction connue* de l'acide sulfovinique en présence de l'eau et ils songèrent à *préparer de l'acide sulfovinique* par le gaz oléfiant ou éthylène dissous dans l'acide sulfurique.

« M. Liebig ne réussit pas.

« M. Faraday parvint, le plus aisément du monde, au but vers lequel il tendait ; il fit absorber le gaz par l'acide sulfurique concentré *légèrement chauffé ;* l'acide prit une coloration caractéristique en se saturant d'éthylène ; on l'étendit d'une quantité d'eau suffisante et la masse distillée restitua de l'alcool.

« *La synthèse était trouvée !*

« Si M. Liebig n'avait pas réussi, cela tenait à ce qu'il avait opéré à froid.

« La preuve rigoureuse de ces faits se trouve consignée dans le livre de M. Thénard lui-même ; on y lit, en effet, les détails qui viennent d'être relatés en substance et, en outre, le passage textuel suivant :

« 2295. — *Acide sulfovinique. — Il prend naissance par la réaction de l'acide sulfurique concentré* sur l'alcool, l'éther, ou le *gaz oléfiant* lui-même. La formation s'effectue immédiatement, même à froid, lorsque l'alcool est anhydre. L'élévation de température est, au contraire, indispensable pour déterminer sa production à l'aide de l'éther et du gaz oléfiant... *Soumis à l'ébullition*, il donne de l'acide sulfurique, de l'acide sulfureux, etc., s'il est concentré, et *se transforme en alcool et acide sulfurique hydraté, s'il est étendu...* » (Thénard, t. IV, 6e édit., 1834).

Basset cite ensuite textuellement, à partir de la page 642, le *modus faciendi* donné par M. Berthelot pour faire absorber l'éthylène par l'acide sulfurique, et ainsi décrit par lui :

« Pour opérer la combinaison, il *faut recourir* à une condition mécanique *nouvelle*, à une *agitation* opérée dans des circonstances tout à fait *exceptionnelles.* En effet, après avoir bouché le flacon qui contient de l'*acide sulfurique*, de l'*éthylène* et du *mercure*, *on le secoue vivement et pendant un temps très long ; trois quarts d'heure environ et trois mille secousses sont nécessaires.* En opérant sur 30 litres de gaz, on a dû employer *cinquante-trois mille secousses*. On fait ainsi intervenir des phénomènes mécaniques tout particuliers, produits par le choc et qui *semblent* faciliter la combinaison. Sous cette influence, le gaz s'absorbe graduellement et complètement s'il est pur. »

Basset fait suivre cette citation du passage suivant :

« Pourquoi la cuve à mercure, et pourquoi du mercure dans le flacon ? Nous ne voyons pas trop bien la nécessité de ce métal. M. Berthelot a raison lorsqu'il réclame la concentration de l'acide, mais il a tort quand il en fait une condition aussi absolue : on obtient l'absorption de l'éthylène sans mercure et, faut-il le dire, *sans secousses*, avec de l'acide de 60 à 64°, et nous avons réussi une fois avec de l'acide à 58°. Nous reviendrons là-dessus.

« Une autre nécessité, que nous comprenons moins encore, est celle de cette *agitation, opérée dans des circonstances tout à fait exceptionnelles* de ces phénomènes mécaniques tout particuliers, de cette condition mécanique *nouvelle* du choc à laquelle *il faut recourir* et qui *semble* faciliter la combinaison. Il nous semble à nous que M. Berthelot en fait bien une condition *sine quâ non* de la réussite, et nous nous demandons où cela nous conduit en application.

« *Cinquante-trois mille secousses* pour 30 livres de gaz ! Il faut, selon M. Berthelot, environ 25 mètres cubes d'éthylène pour faire 1 litre d'alcool, si les *secousses* marchent en proportion, voilà 44 166 666 secousses indispensables pour la fabrication de 1 hectolitre !

« Que les industriels se rassurent, cela n'est pas sérieux et les secousses de M. Berthelot, comme son mercure et le phénomène *nouveau* de l'agitation, sont de la *poudre de transmutation*, dont l'unique but est de différencier le procédé de 1855 de celui de 1829. Nous verrons tout à l'heure que ce bagage est parfaitement inutile, et M. Berthelot le sait fort bien lui-même. »

Basset ne peut se consoler d'avoir cru, dans la première édition, à la synthèse de M. Berthelot, et il ajoute :

« Le bruit fait autour de la découverte de M. Faraday, rajeunie par M. Berthelot, offre une certaine ressemblance avec ce que l'on a observé en sucrerie à propos du procédé Barruel *emprunté* à quarante ans de distance par les frères Rousseau. Le public, sur la foi des journaux, des comptes rendus et autres choses du même genre, se laissa entraîner à dire *procédé Rousseau*, comme on imprime *synthèse Berthelot.*

« Nous n'avons aucun motif personnel d'intervenir dans ces questions, sinon le devoir qui nous est tracé de plaider pour le vrai contre le faux, et ce devoir, nous l'accomplirons. C'est ce motif qui nous a fait démontrer, en 1861, au public de la fabrication sucrière, que MM. Rousseau n'étaient pour rien dans le procédé de Barruel ; c'est encore la même raison qui nous guide lorsque nous disons, *preuves en mains*, que M. Berthelot n'est pour rien dans la synthèse alcoolique.

« De ces tristes accaparements et de ces emprunts forcés, il résulte cependant quelque bien.

« De ce que l'on a appelé procédé Rousseau, les frères Rousseau ont disparu en industrie sucrière, il n'est resté que le sage conseil de Barruel et l'emploi intelligent de l'acide carbonique comme auxiliaire. De même, les ovations faites à M. Berthelot pour le travail de M. Faraday ont appelé l'attention sur l'hydratation de l'éthylène et plusieurs qui ne parlaient pas de ce grand fait chimique lui ont donné droit de cité depuis cette époque.

« Ainsi, M. Regnault, qui ne parlait pas de cette réaction dans les éditions de son livre (*Chimie élémentaire*) antérieures à 1854, s'exprime ainsi dans sa 5e édition, publiée en 1860.

« *Le gaz oléfiant se combine aussi très bien avec l'acide sulfurique hydraté, et, à l'aide de cette combinaison, on parvient à le transformer en alcool.* — On remplit de gaz oléfiant un grand ballon de 30 litres de capacité, et l'on y verse 600 grammes d'acide sulfurique concentré, récemment bouilli. On agite fréquemment ce ballon ; le gaz est absorbé peu à peu et l'acide sulfurique brunit. Lorsque la dissolution est complète, on étend l'acide de cinq ou six fois son volume d'eau, et on le distille. Les premiers produits aqueux recueillis sont distillés plusieurs fois sur du carbonate de potasse qui retient l'eau, et l'on obtient finalement de l'alcool absolu, parfaitement identique à l'alcool vinique par ses propriétés physiques et par les éthers composés qu'il forme avec les acides. » (T. IV, p. 200.)

« Dans ce passage, M. Regnault ne prononce pas le nom de M. Berthelot ; il se borne à indiquer le fait. »

Enfin, à propos de l'application industrielle de la synthèse de l'alcool, Basset écrit encore :

« M. Berthelot passe à l'examen des *manipulations*. Ici, rien encore, bien moins que sous la rubrique précédente... Voici tout ce que nous pouvons retirer des quelques lignes consacrées à dire que les manipulations seront difficiles, sinon impossibles. *M. Berthelot n'a pas perdu de vue que le seul côté qui lui appartienne dans la synthèse de l'alcool éthylique consiste dans les cinquante-trois mille secousses par 30 litres de gaz ;* il tient à conserver la propriété de cette idée, et il ne comprend pas que l'on puisse se passer de cette *agitation qui n'est pas une agitation ordinaire*, qui est *excessivement prolongée* et qui est *compliquée de phénomènes mécaniques particuliers ;* il reconnaît, en conséquence, que les manipulations *sont très difficiles à réaliser économiquement sur une grande échelle*, à moins de recourir à *une grande dépense de force* ou à une *disposition spéciale d'engins coûteux.*

« Nous reconnaissons avec lui cette difficulté et même nous allons plus loin ; nos vues en mécanique sont trop bornées pour que nous puissions espérer que l'on réussisse jamais à fabriquer dix ou douze pipes d'alcool par jour, si chaque hectolitre exige *quatre milliards et demi de secousses spéciales produisant une agitation nouvelle et des phénomènes mécaniques nouveaux.* Il est vrai que la pression élevée est conseillée comme moyen *problématique* de suppléer à ces secousses réglementaires ; mais ici même, sans trop nous arrêter au coût des appareils à créer, nous ne savons ni quelle en serait l'utilité réelle, ni quelle sécurité on devrait en attendre. »

Basset donne encore les *Règles de traitement de l'éthylène par l'acide sulfurique.* Il écrit :

« Il nous reste à faire voir comment nous opérons la combinaison ou l'absorption du gaz éthylène par l'acide sulfurique, afin d'établir l'inutilité absolue de cette mécanique nouvelle, que l'on regarde à tort comme indispensable.

« Les expériences de M. Faraday ayant démontré qu'un certain degré de température est favorable à l'opération, nous avons toujours donné à l'acide sulfurique environ + 40° à + 50° de chaleur avant de le laisser pénétrer dans *l'appareil d'absorption.*

« Les dispositions de cet appareil sont facilement compréhensibles (suit la description).

« L'acide saturé est hydraté avec précaution par dix fois son volume d'eau ou six fois son poids, et soumis à la distillation.

« Dans le cas où l'on ne veut faire qu'une simple vérification, on peut déjà *essayer* la liqueur acide lorsqu'elle a traversé trois ou quatre fois la colonne à la rencontre du gaz.

« Comme on peut aisément s'en convaincre, la nature même de cet appareil d'absorption et sa construction s'opposent à ce qu'il soit *secoué* et *agité :* et il est essentiellement *fixe* et tout le *phénomène mécanique* consiste en ce que le gaz et l'acide vont à la rencontre l'un de l'autre en passant sur des surfaces divisantes, destinées à multiplier les points de contact. Nous nous en sommes servi depuis 1858 dans toutes les expériences que nous avons faites sur la synthèse de l'alcool éthylique et nous le recommandons à toutes les personnes qui veulent vérifier, sans avoir à se préoccuper de l'emploi du mercure ou des conditions particulières d'une agitation spéciale. »

La cause est entendue. La synthèse de l'alcool revient entièrement à deux savants anglais Faraday et Hennel, et comme conclut M. Fritzsche (ce sera la morale de l'histoire) :

« Quelque trente années plus tard, M. Berthelot institue des recherches sur l'action de l'éthylène sur l'acide sulfurique. Il développe les mêmes idées que Hennel sur le rapport entre l'éthylène et l'alcool, mais il évite avec soin de renvoyer le lecteur aux travaux de cet auteur tout en étant, d'ailleurs, très prodigue de citations bibliographiques. Le fait que les travaux de Hennel ne lui sont pas restés inconnus ressort de ce que, p. 396 de sa note, il mentionne dans le texte entre parenthèse le nom de Hennel en parlant de l'acide sulfovinique étendu. Mais ce que Hennel avait à voir dans l'acide sulfovinique, ce qu'il a fait dans ce domaine et où il a publié ses travaux, le lecteur n'apprend rien à ce sujet. »

DOSAGE DE L'HUILE DANS LES OLIVES

Par **M. I. Pouget**.

Les variétés d'olives qui servent à la fabrication de l'huile sont nombreuses ; la proportion d'huile contenue dans les olives dépend non seulement de la variété, mais aussi du degré de maturité ; dans certains cas, elle est voisine de 10 %, dans d'autres, elle peut atteindre et même dépasser 40 % (1).

Les transactions commerciales entre vendeurs et acheteurs d'olives seraient facilitées s'ils avaient à leur disposition un procédé simple qui leur permît de doser facilement l'huile contenue dans les fruits, d'évaluer *approximativement et à l'avance* la quantité d'huile que donneront les olives portées au moulin.

J'ai étudié un procédé qui me paraît atteindre ce but ; il repose sur les faits suivants :

1° Les matières grasses contenues dans les olives sont solubles dans les huiles de pétrole ;

2° Lorsqu'on dissout dans une certaine quantité de pétrole des quantités croissantes d'huile d'olives, la densité du mélange va en augmentant ; l'accroissement de densité peut servir à déterminer la quantité d'huile ajoutée à l'huile minérale.

Donc, si on traite 100 grammes d'olives par 100 centimètres cubes de pétrole, de façon telle que toute l'huile contenue dans les olives se dissolve, il suffira de mesurer la densité du pétrole avant et après le traitement, pour déduire de l'accroissement de densité la quantité d'huile contenue dans les 100 grammes d'olives.

Je diviserai en deux parties l'exposé de mes recherches, la première sera consacrée à l'étude des variations de densité des mélanges de pétrole et d'huile d'olives, la seconde à l'application des résultats obtenus au dosage de l'huile dans les olives.

Première partie

Dans mes expériences, je me suis servi d'un densimètre pour la mesure des densités ; les points extrêmes de l'échelle correspondaient aux densités 0,680 et 0,750, la graduation donnait le millième.

Les pétroles que j'ai utilisés sont ceux que livre le commerce sous les noms de gazoline, benzine à détacher, ligroïne ; leur densité était comprise entre 0,684 et 0,702.

J'opérais de la manière suivante :

Je déterminais d'abord la densité du pétrole devant servir à une série d'expériences, et je prenais en même temps la température correspondante.

Divers flacons recevaient des poids d'huile d'olives variables, mais soigneusement déterminés, puis 100 centimètres cubes de pétrole mesurés avec une pipette. Les flacons étaient bouchés, vigoureusement agités pour opérer le mélange, et leur contenu versé dans une éprouvette à pied : je prenais la densité et je notais la température du mélange.

Le plus souvent, la température du mélange était identique à celle du pétrole au moment de la détermination de sa densité, dans quelques cas, elle était différente, il fallait alors corriger la densité observée pour la ramener à la température initiale.

La correction était faite en multipliant la différence entre les deux températures par le facteur 0,00084 (2), le produit obtenu était ajouté à la densité du mélange si sa température était supérieure à celle du pétrole pur, il était retranché si elle était inférieure.

Les résultats obtenus avec un pétrole de densité 0,695 (benzine) à 13° sont les suivants :

Quantité d'huile ajoutée à 100 cent. cubes de pétrole	Densité du mélange à 13°	Accroissement de densité	Quantité d'huile ajoutée à 100 cent cubes de pétrole	Densité du mélange à 13°	Accroissement de densité
Grammes			Grammes		
2,70	0,703	0,008	14,24	0,728	0,033
3,66	0,705	0,010	16.98	0,733	0,038
6,37	0,711	0,016	20,07	0,739	0,044
8,49	0,716	0,021	22,66	0,743	0,048
10,81	0,7215	0,0265	24,12	0,745	0,050

Une autre expérience avec un pétrole de densité 0,700 (ligroïne) à 13°, donne :

(1) Bertainchand. — *Bulletin agricole de l'Algérie et de la Tunisie*. tome II pages 532-570.

(2) L'emploi du facteur correctif 0,00084 est le résultat de plusieurs déterminations de densité de pétroles purs ou mélangés d'huile à des températures variables comprises entre 10° et 30°.

Quantité d'huile ajoutée à 100 cent. cubes de pétrole	Densité du mélange à 13°	Accroissement de densité	Quantité d'huile ajoutée à 100 cent. cubes de pétrole	Densité du mélange à 13°	Accroissement de densité
Grammes			Grammes		
(1) 3,09	0,708	0.008	(6) 12,07	0,728	0,028
(2) 5,17	0,713	0 013	(7) 13,91	0,7315	0,0315
(3) 6,02	0,715	0,015	(8) 16,75	0,7372	0,0372
(4) 8,29	0,7205	0,0205	(9) 21,18	0,745	0,045
(5) 10,43	0,725	0,026			

La loi, qui lie les accroissements de densité aux poids d'huile qui les produisent par leur addition à 100 centimètres cubes de pétrole, est indépendante de la densité du pétrole, pourvu qu'on s'adresse à des pétroles dont les densités ne soient pas trop différentes les unes des autres.

Il est alors facile, en utilisant l'ensemble de ces nombres, de construire une table donnant, en regard des accroissements de densité, les poids d'huile correspondants [1].

Pour faciliter l'usage de la table, les accroissements de densité sont exprimés par l'*accroissement en grammes du poids du litre ; ils représentent la différence entre les deux lectures du densimètre.*

Accroissement de densité	Poids d'huile ajouté à 100 cent. cubes de pétrole	Accroissement de densité	Poids d'huile ajouté à 100 cent. cubes de pétrole	Accroissement de densité	Poids d'huile ajouté à 100 cent. cubes de pétrole
	Grammes		Grammes		Grammes
1	0,3	17,5	6,95	34	14,9
1,5	0,5	18	7,2	34,5	15,15
2	0,7	18,5	7,4	35	15,4
2,5	0,9	19	7,6	35,5	15,7
3	1,1	19,5	7,85	36	16,0
3,5	1,3	20	8,1	36,5	16,25
4	1,5	20,5	8,3	37	16,5
4,5	1,7	21	8,5	37,5	16,75
5	1,9	21,5	8,75	38	17,0
5,5	2,1	22	9,0	38,5	17,3
6	2,3	22,5	9,25	39	17,6
6,5	2,5	23	9,5	39,5	17,85
7	2,7	23,5	9,75	40	18,1
7,5	2,9	24	10,0	40,5	18,4
8	3,1	24,5	10,25	41	18,7
8,5	3,3	25	10,5	41,5	18,95
9	3,5	25,5	10,7	42	19,2
9,5	3,7	26	10,9	42,5	19,5
10	3,9	26,5	11,15	43	19,8
10,5	4,1	27	11,4	43,5	20,1
11	4,3	27,5	11,65	44	20,4
11,5	4,5	28	11,9	44,5	20,7
12	4,7	28,5	12,15	45	21,0
12,5	4,9	29	12,4	45,5	21,3
13	5,1	29,5	12,65	46	21,6
13,5	5,3	30	12,9	46,5	21,9
14	5,5	30,5	13,15	47	22,2
14,5	5,7	31	13,4	47,5	22,5
15	5,9	31,5	13,65	48	22,8
15,5	6,1	32	13,9	48,5	23,1
16	6,3	32,5	14,15	49	23,4
16,5	6,5	33	14,4	49,5	23,75
17	6,7	33,5	14,65	50	24,1

Les expériences, qui ont servi par leurs résultats à construire la table précédente, ont été faites avec de l'huile d'olives pure, de première pression, *préparée au laboratoire ;* la densité de cette huile est égale à 0,918 à 15°.

Les études de M. Bertainchand [2] sur les huiles d'olives de Tunisie montrent que la densité de l'huile d'olives peut varier de 0,915 à 0,9182, la densité moyenne étant 0,917.

(1) Si le mélange d'huile, et de pétrole se faisait sans changement de volume, on pourrait avoir recours au calcul pour construire la table ; il n'en est pas ainsi, le mélange est accompagné d'une contraction sensiblement proportionnelle au poids de l'huile tant que celui-ci est inférieur à 15 °/₀.

(2) BERTAINCHAND. — *Loc. cit.*

L'huile utilisée avait une densité supérieure à la moyenne; il était nécessaire de voir, *si les huiles de densité inférieure conduisaient aux mêmes résultats, si la table précédente pouvait s'appliquer à leur dosage.*

C'est dans ce but qu'ont été faits les essais suivants :

1er essai. — Densité de l'huile, 0,915 à 15°.
Densité du pétrole, 0,6965 à 15° (benzine).

Poids d'huile ajouté à 100 centim. cubes de pétrole	Accroissement de densité (exprimé en grammes)	Poids d'huile déduit de la table
Grammes		Grammes
5,35	13,5	5,3
10,27	24,5	10,25
17,91	39,5	17,85

2e essai. — Densité de l'huile, 0,915 à 15°.
Densité du pétrole, 0,684 à 15° (gazoline).

Poids d'huile ajouté à 100 cent. cubes de pétrole	Accroissement de densité (exprimé en gr.)	Poids d'huile déduit de la table	Poids d'huile ajouté à 100 cent. cubes de pétrole	Accroissement de densité (exprimé en gr.)	Poids d'huile déduit de la table
Grammes		Grammes	Grammes		Grammes
6,45	16	6,3	14,0	32,5	14,15
11,09	27	11,4	16,09	37	16,5

3e essai. — Densité de l'huile, 0,915 à 15°.
Densité du pétrole, 0,6995 à 15° (benzine).

Poids d'huile ajouté à 100 cent. cubes de pétrole	Accroissement de densité (exprimé en gr.)	Poids d'huile déduit de la table	Poids d'huile ajouté à 100 cent. cubes de pétrole	Accroissement de densité (exprimé en gr.)	Poids d'huile déduit de la table
Grammes		Grammes	Grammes		Grammes
8,26	21	8,5	15,29	34,5	15,15
12,64	29,5	12,65	16,79	37,5	16,75

Les écarts entre l'observation et le calcul sont faibles : dans les conditions les plus défavorables, ils peuvent atteindre 3 %, mais si on choisit le pétrole, qu'on le prenne de densité voisine de 0,700, ils ne dépassent généralement pas 1 %.

La table pourra donc servir au dosage, quelle que soit la densité de l'huile, et, par suite, quelle que soit la variété d'olives.

Deuxième partie

Comme je l'ai indiqué au début de cette étude, il suffira, pour effectuer le dosage de l'huile dans les olives, de traiter 100 grammes d'olives par un volume déterminé de pétrole, de mesurer sa densité avant et après le traitement pour déduire, à l'aide de la table, de l'accroissement de densité la quantité d'huile qu'elles contenaient.

Quelques précautions sont cependant nécessaires :

Pour que l'huile se dissolve complètement dans le pétrole, il faut non seulement désagréger les cellules de l'olive, mais encore les priver de l'eau qu'elles contiennent. Pour cette dernière opération, on ne peut songer (pratiquement) à la dessiccation, qui prend trop de temps et nécessite une étuve; j'ai eu recours à l'emploi d'un déshydratant; j'ai donné la préférence au sulfate de soude anhydre, dont la préparation est facile (1).

Voici le mode opératoire qu'il convient de suivre :

Déterminer d'abord avec le densimètre la densité du pétrole qui servira aux essais, et noter en même temps la température du liquide. (Se servir, autant que possible, d'un pétrole de densité voisine de 0,700).

Peser 100 grammes d'olives, les broyer dans un mortier de fer avec 100 grammes de sulfate

(1) Il suffit de chauffer le sulfate de soude ordinaire dans un récipient en fer, il fond d'abord dans son eau de cristallisation, puis se dessèche peu à peu. L'action de la chaleur est maintenue jusqu'à dessiccation complète. Le sulfate de soude sec sera conservé dans un flacon bouché.

de soude sec et 50 grammes de sable (1) ; la pulvérisation des noyaux et du sable ajouté assurent la désagrégation des cellules ; le sulfate de soude absorbe peu à peu l'eau contenue dans la pulpe, la masse devient bientôt pâteuse et se détache alors facilement du mortier. Il importe, d'ailleurs, que le mélange soit bien homogène et le broyage aussi parfait que possible.

La masse est abandonnée à elle-même pendant 20 minutes, pour permettre au sulfate de soude de terminer son action déshydratante, puis introduite, avec une spatule ou une cuiller en fer, dans un flacon à large goulot de un demi-litre, on essuie soigneusement la spatule, le pilon et le mortier avec une demi-feuille de papier à filtrer que l'on met aussi dans le flacon.

Ces opérations préliminaires terminées, on peut opérer de deux façons :

1° On n'a aucune connaissance sur la teneur en huile des olives.

Dans ce cas, on verse dans le flacon 200 centimètres cubes de pétrole (2), mesurés avec une éprouvette ou un ballon jaugé, on bouche le flacon et on le secoue énergiquement. Au bout de 16 à 18 heures, la dissolution de l'huile est complète ; il est bon d'agiter de temps en temps le flacon pendant cet intervalle.

Le pétrole est décanté dans un entonnoir, dont la douille a reçu une bourre de coton non tassé, le liquide filtré est recueilli dans une éprouvette à pied : on y plonge le densimètre lorsqu'il est en équilibre, on en fait la lecture et on prend en même temps la température.

Si les températures correspondantes aux prises de densité du pétrole pur et du pétrole qui a servi à l'essai sont identiques, la différence entre les deux lectures du densimètre donne immédiatement et sans correction l'accroissement de densité ; on cherche dans la table la proportion d'huile qui lui correspond : c'est celle qui a été dissoute par 100 centimètres cubes de pétrole, et comme on en a employé 200 centimètres cubes, il faut multiplier ce nombre par 2 pour avoir la quantité d'huile contenue dans les 100 grammes d'olives.

Si les températures sont différentes, une correction est nécessaire : pour l'effectuer, on multiplie la différence entre les deux températures par le nombre 0,84 et on ajoute le produit obtenu à l'accroissement observé si la température du pétrole pur est inférieure à l'autre, on retranche le produit obtenu si la température du pétrole pur est la plus élevée (3).

Il est bon de rendre la correction aussi faible que possible, on y parvient en plongeant, une demi-heure à l'avance, les flacons qui contiennent les liquides dont on veut déterminer la densité, dans un seau d'eau froide.

2° Un essai préliminaire a montré que la proportion d'huile était inférieure à 24 %, on se trouve donc dans les limites de la table.

On ajoutera alors seulement 100 centimètres cubes de pétrole, et on opérera exactement comme dans le premier cas. On cherchera dans la table la proportion d'huile qui correspond à l'accroissement observé, corrigé si cela est nécessaire, *le nombre trouvé donnera immédiatement la quantité d'huile contenue dans les 100 grammes d'olives.*

Ce deuxième mode d'opérer présente l'avantage de dépenser moins de pétrole, mais il ne pourra être employé que si la proportion d'huile est inférieure à 24 % ; de plus, la décantation du pétrole est généralement impossible, il faut vider le contenu du flacon dans un linge et le serrer entre les mains pour faire écouler le liquide. Ce dernier inconvénient est largement compensé par une plus grande précision : dans le premier procédé, il faut, en effet, multiplier le nombre trouvé par le facteur 2, les erreurs d'expérience deviennent de ce fait deux fois plus grandes.

---

(1) La quantité d'eau contenue dans les olives varie en général de 50 à 60 %, le sulfate de soude anhydre est capable d'absorber 89 % de son poids d'eau pour se transformer en sulfate de soude hydraté à 7 molécules. La quantité de sulfate de soude est donc plus que suffisante pour que l'absorption de l'eau soit complète.

(2) Il ne faut pas oublier que les pétroles de densité voisine de 0,700 sont facilement inflammables.

(3) 1er *Exemple :*

Indication du densimètre dans le pétrole pur	700	Température. .	18°
» » » » chargé d'huile .	719	» . .	20°
Accroissement de densité observé .	19	Différence des températures	2°

La correction sera $2 \times 0,84 = 1,68$, elle sera additive ; l'accroissement corrigé sera $19 + 1,68 = 20,68$ ou sensiblement 20,7 ; l'examen de la table donne pour la proportion d'huile 8,4, c'est ce nombre qu'il faut multiplier par 2 pour avoir la quantité d'huile contenue dans les 100 grammes d'olives.

2e *Exemple :*

Indication du densimètre dans le pétrole pur	700	Température. .	18°
» » » » chargé d'huile .	719	» . .	15°
Accroissement de densité observé. .	19	Différence des températures	3°

La correction sera $3 \times 0,84 = 2.52$, elle sera soustractive ; l'accroissement corrigé sera $19 - 2,52 = 16,48$ ou sensiblement 16,5 ; la table donne 6,5 pour la proportion d'huile dissoute dans 100 centimètres cubes, c'est ce nombre qui doit être multiplié par 2 pour avoir la quantité d'huile contenue dans les 100 grammes d'olives.

Le procédé a été soumis au contrôle de l'expérience :

Pour cela, divers échantillons de 100 grammes chacun ont été prélevés le même jour sur un même lot d'olives.

Les uns étaient desséchés à l'étuve à 80°, jusqu'à poids constant, finement pulvérisés et l'huile était extraite à froid par l'éther ordinaire.

Les autres étaient traités comme je viens de l'indiquer plus haut, tantôt avec 200 centimètres cubes de pétrole, tantôt avec 100 centimètres cubes.

Voici quelques-uns des résultats obtenus :

Extraction par l'éther :

Poids des olives	Nombre d'olives	Eau °/0	Huile °/0
100 grammes	20	55	18,03
100 »	20	56	17,90
100 »	22	55	19,90
100 »	22	54	20,20
		Moyenne.	19,0

Dosage densimétrique

1° La quantité de pétrole ajoutée est 200 centimètres cubes.

Densité du pétrole	Poids des olives	Nombre d'olives	Densité du pétrole après le traitement	Accroissement de densité corrigé	Huile °/0 de pétrole	Huile °/0 d'olives
0,695 à 13°	100 grammes	21	0,715 à 16°	0,022	9,25	18,5

2° La quantité de pétrole ajoutée est 100 centimètres cubes.

Densité du pétrole	Poids des olives	Nombre d'olives	Densité du pétrole après le traitement	Accroissement de densité corrigé	Huile °/0 d'olives
0,695 à 13°	100 grammes	19	0,735 à 13°	40	18,1
0,695 à 13°	100 »	19	0,739,5 à 13°	44,5	20,7
0,700 à 13°	100 »	20	0,739 à 13°,5	39,4	17,8
0,700 à 13°	100 »	20	0,743 à 12°,5	42,6	19,5
			Moyenne		19,02

Les deux procédés de dosage fournissent donc des résultats identiques.

Quant aux différences que présentent entre eux les résultats de l'analyse de deux échantillons différents, elles se retrouvent avec le même ordre de grandeur dans les deux procédés ; elles sont dues à la nature même de la substance soumise à l'analyse : *il n'est pas possible d'en prendre un échantillon moyen;* les olives qui constituent le lot à essayer sont loin d'être identiques entre elles, certaines ont un degré de maturité plus avancé que les autres, dans certaines, le noyau est plus développé. Une seule analyse ne pourra donner que des résultats incertains, il faudra en faire plusieurs et prendre la moyenne des nombres qu'elles auront donnés.

Le procédé que je viens de décrire est d'une exécution facile, il ne nécessite qu'un outillage rudimentaire, aussi, me paraît-il appelé à rendre des services aussi bien au producteur qu'au fabricant.

BLEU DE BENZIDINE, SUR QUELQUES RÉACTIONS DE LA BENZIDINE

Par **M. G. Saget**.

1° *Chlorhydrate de benzidine et permanganate de potasse.* — Si à une solution aqueuse et froide de chlorhydrate de benzidine, on ajoute lentement une solution également aqueuse et froide de permanganate de potasse, il se forme un précipité bleu vif qui fonce à mesure que le permanganate augmente, jusqu'à avoir une teinte indigo foncé.

En continuant à ajouter du permanganate le précipité bleu se détruit, et il reste finalement un précipité brun de peroxyde de manganèse. La liqueur filtrée est alors incolore et renferme du chlorure manganeux.

En arrêtant l'addition du permanganate de potasse quand le précipité a atteint la teinte indigo foncé, et jetant sur un filtre, le liquide filtré a une couleur cramoisie, et renferme du chlorure de manganèse, un excès de chlorhydrate de benzidine, et un produit d'oxydation de cette base

qui colore la solution en rouge terne. Le précipité lavé à l'eau froide est d'un beau bleu foncé, mais non complètement insoluble : en effet, les eaux de lavages sont d'un bleu violacé légèrement terni par la matière colorante rouge cramoisi dont nous parlons plus haut. Elles renferment un peu de chlorhydrate de benzidine, celui-ci étant plus soluble dans l'eau froide : additionnées d'un peu de permanganate il se produit encore une coloration bleue, mais sans précipité.

Les eaux de lavages agitées avec de l'éther le colorent en rouge, sans se décolorer complètement. Additionnées d'ammoniaque elles deviennent rouge vineux : l'éther les décolore alors en se colorant en rouge.

L'hypochlorite de chaux réagissant sur ces eaux donne d'abord des flocons rouge brique, indiquant un excès de sel de benzidine, puis un précipité brun de peroxyde de manganèse, provenant de l'action de l'hypochlorite sur le chlorure de manganèse renfermé dans les eaux de lavages.

L'acide chlorhydrique empêche la réaction du permanganate sur le sel de benzidine de se produire. En présence d'acide sulfurique la réaction est différente : l'addition d'acide sulfurique au chlorhydrate donne d'abord un précipité blanchâtre de sulfate de benzidine qui devient jaune par l'addition du permanganate. Le même corps jaune se forme quand on ajoute l'acide sulfurique après l'addition du permanganate, ou quand on mêle l'acide au permanganate avant d'ajouter celui-ci au chlorhydrate de benzidine. L'acide acétique n'empêche pas le précipité bleu de se produire ; celui-ci est un peu verdâtre et moins vif.

2° *Chlorhydrate de benzidine et peroxyde de manganèse.* — Le bioxyde de manganèse broyé en présence d'un excès de chlorhydrate de benzidine et d'un peu d'eau, donne une masse d'un bleu foncé très peu soluble dans l'eau froide.

Quand la réaction est terminée, ce que l'on reconnaît à la couleur de la masse qui est alors d'un bleu foncé vif rappelant le bleu de Prusse, on additionne le tout d'une grande quantité d'eau froide. On laisse reposer et on filtre : la liqueur filtrée est rouge Bordeaux. Elle renferme du chlorure de manganèse et une matière colorante non précipitable par le sel marin, insoluble dans l'éther et dans la benzine. Cette matière colorante n'est pas détruite par la chaleur.

La liqueur filtrée donne avec l'ammoniaque un précipité brun clair d'oxyde de manganèse, en même temps qu'elle s'éclaircit, et ne donne aucune réaction avec l'hypochlorite de chaux. Traitée par l'acide chlorhydrique elle ne change pas de nuance.

Le précipité bleu est lavé à l'eau froide jusqu'à ce que l'ammoniaque ne donne plus de précipité. L'eau est alors légèrement rose violacé, et neutre au tournesol ; elle renferme encore du chlorhydrate de benzidine, dont il est impossible de débarrasser complètement le précipité bleu du filtre. Celui-ci séché à l'air libre à une très douce chaleur, présente l'aspect, une fois pulvérisé, de l'indigo en poudre. Il ne renferme pas de manganèse. Ce produit bleu n'est pas stable.

Mis en suspension dans l'eau, il se détruit vers 65°. L'acide chlorhydrique, l'ammoniaque le décomposent immédiatement ; le carbonate de soude réagit plus lentement que l'ammoniaque, mais le détruit également.

Le bichromate de potasse à froid ne change pas la couleur du précipité ; celui-ci se rassemble et, jeté sur un filtre, se laisse laver à fond, mais à froid : chauffé au sein de l'eau, il devient noir.

Le bleu de benzidine mis à digérer à froid pendant quinze heures avec de l'acide acétique à 10 $^{0}/_{0}$, conserve sa nuance : la teinte est légèrement plus foncée. Quant aux eaux de lavages, elles renferment encore du chlorhydrate de benzidine.

Le bleu traité par l'acide acétique est un peu plus stable que celui qui n'a pas subi l'action de cet acide : mis en suspension dans l'eau, il ne se décompose qu'à l'ébullition. Les autre réactions sont les mêmes.

Le bleu de benzidine traité par l'eau régale à l'ébullition, laisse un résidu charbonneux en même temps que la liqueur devient jaune clair. Filtrée, celle-ci donne par addition d'ammoniaque, un précipité floconneux rouge semblable au produit que donne l'action du chlore sur la benzidine (*Dictionnaire Würtz*, premier supplément, page 656).

La soude caustique ne donne rien dans la liqueur filtrée, et elle ne dissout pas le précipité rouge que donne l'ammoniaque : si après addition de soude caustique, on ajoute de l'ammoniaque, le corps rouge ne se forme plus. Il en est de même si avant d'ajouter la soude caustique on additionne le liquide de sel ammoniac.

Le bleu de benzidine traité par l'hypochlorite de chaux, donne directement le corps floconneux rouge.

Le bleu de benzidine se produit très facilement sur tissu préalablement teint en peroxyde de manganèse. Un tissu ainsi préparé devient instantanément bleu en le plongeant dans une solution froide de chlorhydrate de benzidine ; la nuance est celle d'un beau bleu de Prusse.

Malheureusement par un séchage à l'air il se dégrade et devient d'un gris sale.

Il m'a été jusqu'à présent impossible de le fixer.

La tolidine donne de même avec le peroxyde de manganèse, un bleu, moins beau que celui de benzidine et tout aussi fugace.

CAOUTCHOUC

Travaux récents sur le caoutchouc et ses dérivés
Essai d'une théorie de la vulcanisation du caoutchouc

Par **M. le Dr Carl Otto Weber**

(*Gummi Zeitung*, 1902, pp. 528 et 561.)

Résumé

L'effet technique de la vulcanisation du caoutchouc consiste essentiellement en d'importantes modifications d'états physiques, du colloïde caoutchouc. D'une substance plus ou moins apte à se recoller à elle-même, durcissant au froid, passant lorsqu'on l'échauffe par divers états de plasticité jusqu'à devenir très molle et quasi pâteuse, la vulcanisation fait un composé sec, élastique à toutes températures usuelles, remarquablement indifférent entre o et 250° C et dont les propriétés mécaniques : résistance et allongement à la rupture : peuvent être variées à volonté. A ces modifications ne correspondent que des changements peu apparents dans les propriétés chimiques ; si bien qu'on rencontre encore, parmi les praticiens surtout, l'opinion que la vulcanisation n'est pas, à proprement parler, un phénomène chimique. Le soufre, prétendent-ils, n'est pas en réalité combiné au caoutchouc ; il détermine par sa seule présence, une modification d'état et la preuve en est qu'on peut vulcaniser le caoutchouc avec des proportions tout à fait quelconques de soufre, déterminées seulement, comme limite inférieure, par les nécessités de la pratique En réalité, nous ne savons sur la vulcanisation, que ce que nous en ont appris Goodyear et Hancock : elle est restée une opération industrielle empirique : rien de plus.

La difficulté de l'étude expérimentale de la vulcanisation résulte précisément de la nature colloïdale du caoutchouc. Les données que nous possédons sur l'état colloïdal de la matière, sont à l'heure actuelle trop insuffisantes, pour que nous puissions en tirer quelque enseignement théorique touchant la vulcanisation. A la vérité, ce n'est pas que nous manquions d'observations sur les colloïdes, voir même de théories. A l'occasion de ses études sur les dissolutions des savons, Krafft (*Berichte*, XXVIII, p. 2573) a publié un essai sur les solutions colloïdales ; mais les considérations sur lesquelles il s'appuie sont vraiment trop spéciales et sa théorie ne peut, en aucune façon, être étendue à d'autres colloïdes que ceux sur lesquels il a expérimenté.

Voici d'ailleurs un court résumé de ce que nous savons sur les colloïdes et l'état colloïdal.

Graham, le premier, a publié des observations sur les corps qu'il a dénommés colloïdes, par opposition aux cristalloïdes. Il a, en particulier, signalé leur indifférence chimique et émis l'idée que leur poids moléculaire est extrêmement élevé ; mais, dit-il, cette grosse molécule colloïdale doit être un multiple de la molécule cristalloïde correspondante. Le passage où l'illustre physicien exprime ces idées est si clair et de si grande portée, que je crois devoir le reproduire dans sa teneur originale. Le voici :

« It is difficult to avoid associating the inertness of colloids with their high equivalents, particularly « where the high number appears to be attained by the repetition of a smaller number. The inquiry « suggests itself whether the colloidal molecule may not be constitued by the grouping together of a « number of smaller crystalloid molecules, and whether the basis of colloidality may not really be this « composite character of the molecule. »

Les modifications d'état physique des colloïdes et la plupart de leurs réactions chimiques se produisent de façon continue et non par degrés comme pour les cristalloïdes. De là vient qu'ils n'ont ni solubilité, ni point de fusion ou d'ébullition définis et l'on comprend qu'en l'absence de ces constantes. la séparation de mélanges de colloïdes et la purification des individus séparés soit à peu près irréalisables.

Les résultats concordants de plusieurs observateurs ont affirmé sans conteste le poids moléculaire élevé des colloïdes. C'est ainsi qu'en comparant la pression osmotique de solutions de même concentration de sucre de canne et de gomme arabique Pfeffer a obtenu les chiffres suivants :

Concentration	Pression osmotique en centimètres de mercure		Poids moléculaire moyen correspondant du colloïde
	Sucre de canne	Gomme arabique	
1 %	51,8 cm.	6,9	2570
6 »	310,8 »	25,9	4110
14 »	725,2 »	70,0	3540
18 »	932,4 »	119,0	2680

Les pressions osmotiques des solutions de gomme arabique sont donc le dixième environ des pressions des solutions de sucre de canne de même concentration.

Linebarger a publié une série de déterminations sur divers colloïdes. Voici quelques-uns de ses résultats :

Substance	Nature de la membrane	Concentration de la liqueur	Température	Pression osmotique en centimètres de mercure	Poids moléculaire calculé
Dextrine	ferrocyanure de cuivre	1 %	16°	16,6 cm.	1080
Conglutine	phosphate de calcium	2 »	16°	3,8 »	9500
Gélatine	ferrocyanure de cuivre	6 »	23°,3	23,7 »	4900
Gélatine	parchemin	6 »	23°,3	21,3 »	5200
Acide tungstique . . .	papier parchemin	2,467 »	17°	25,2 »	1700
Acide tungstique . . .	papier parchemin	1 »	?	?	1720

Comme on doit s'y attendre, d'après leurs faibles pressions osmotiques, les colloïdes dissous influent à un degré à peine sensible sur les points d'ébullition et de congélation des solvants. Divers auteurs ont même admis que les constantes ne sont pas modifiées par les colloïdes. Toutefois des observations plus précises ont montré que des différences existent en réalité ; mais elles sont très faibles, presque de l'ordre des erreurs d'observation inévitables. De sorte que c'est encore par les pressions osmotiques qu'on peut espérer la meilleure détermination du poids atomique des colloïdes.

Quoique les poids moléculaires, calculés d'après la méthode cryoscopique pour divers colloïdes ne soient que de grossières approximations, les chiffres trouvés justifient à coup sûr l'opinion de Graham sur le poids moléculaire élevé des corps de cette classe :

Substance	Poids moléculaire	Observateurs
Albumine	14,000	Sabanejew et Alexandrow
Inuline	2,200	Brown et Morris
Amidon.	environ 25,000	»
Caoutchouc	6,504	Gladstone et Hibbert
Gomme arabique	1,612	»
Caramel	1,745	»
Hydrate d'oxyde de fer	5,452	»
Acide tungstique	800	Sabanejew
Glycogène.	1,625	»
Acide silicique	au moins 49,000	»
Tannin	1,100	»

Entre les cristalloïdes et les colloïdes les caractères se modifient peu à peu, avec l'augmentation du poids moléculaire ; mais il n'y a pas de différence essentielle entre ces classes de corps, pas de ligne de démarcation. C'est donc à tort que les solutions colloïdales ont été distinguées par quelques auteurs des solutions ordinaires sous le nom de pseudo-dissolutions ou même de suspensions.

La différence de diffusibilité à travers des septums (dialyse) n'est pas aussi tranchée qu'on l'a cru pendant longtemps, à la suite des travaux de Graham. On connaît aujourd'hui des dissolutions, du type colloïdal bien caractérisé, qui possèdent un coefficient de diffusion notable, peu différent de celui de certains cristalloïdes. Telles sont en particulier les dissolutions colloïdales d'acide silicique, d'acide molybdique ou de sulfure d'arsenic. La vitesse de diffusion à travers une membrane donnée, varie d'ailleurs beaucoup avec le mode de préparation du colloïde.

Ainsi Piccon et Linder ont obtenu, en faisant agir l'hydrogène sulfuré en solution aqueuse sur des dissolutions d'arsenic, des solutions de sulfure d'arsenic dialysables, filtrant sans perte de titre à travers des cloisons de terre poreuse. Tout autre procédé de préparation donne des solutions non diffusibles. Ces auteurs rangent les solutions de sulfure d'arsenic en trois groupes :

a) Sous le microscope, avec les plus forts grossissements, on voit dans la liqueur un nombre incalculable de granules en rapide vibration.

b) Le microscope ne laisse rien voir ; mais comme les solutions du groupe *a*, celles-ci ne sont pas diffusibles.

c) Extérieurement semblables aux précédentes, ces solutions n'offrent aucune particule visible au microscope. Toutefois, la présence de corpuscules solides en suspension y est affirmée par la forte polarisation d'un faisceau de lumière dirigé à travers le liquide (phénomène de Tyndall). Ces solutions sont diffusibles en totalité quoique lentement.

On sait que les solutions colloïdales d'acide silicique ou molybdique filtrent bien à travers les cloisons poreuses. La prétendue non-diffusibilité des colloïdes n'est donc qu'une question de plus ou de moins ; bien mieux, le cas de sulfure d'arsenic nous montre une seule et même substance chimique, ayant plusieurs états colloïdaux, correspondant sans doute à de successives complications moléculaires. Pour quiconque a étudié un colloïde organique, une conception de ce genre s'impose. L'aggrégat moléculaire dépend surtout des conditions physiques et de la nature chimique du solvant employés à la préparation de la solution colloïdale.

La résolution de solutions en aggrégats visibles au microscope, précédée par l'apparition du phénomène de Tyndall, n'est pas davantage un critérium de l'état colloïdal. Certains colloïdes ne présentent ces phénomènes à aucun degré ; avec d'autres, on l'observe à toutes les phases, depuis la complète diaphanéité du liquide jusqu'à l'apparition des gros aggrégats visibles au microscope.

En résumé, tout ce que nous savons des propriétés des colloïdes démontre que ces corps ont un poids moléculaire élevé ; mais en dehors de cela, nous ne leur connaissons aucune propriété essen-

tiellement distinctive de celles des cristalloïdes et nous ne savons pas si l'état colloïdal est une simple fonction du poids moléculaire élevé ou la résultante d'un ensemble de conditions physiques et peut être aussi chimiques.

Je me rallierais le plus volontiers à cette seconde hypothèse. On se rappelle que les doubles décompositions classiques, par exemple :

$$AgAzO^3 + NaCl = AgCl + AzO^3Na$$
$$CrO^4K^2 + Pb(CH^3 - CO^2)^2 = CrO^4Pb + 2(CH^3 - CO^2K)$$

qui, dans les conditions ordinaires, donnent naissance à des corps quasi insolubles, le plus souvent cristallins, ne donnent plus de précipité lorsqu'on vient à les réaliser dans des solutions concentrées de colloïdes. Le chlorure d'argent, le chromate de plomb restent dans ce cas, en dissolution colloïdale. Il y a là un phénomène, à mon avis très suggestif : les solutions de colloïdes déterminent, par une sorte d'induction, des corps franchement cristallins, à prendre eux-mêmes l'état colloïdal.

Cette propriété est mise à contribution, de façon très étendue, bien qu'ignorée en théorie, dans l'industrie du caoutchouc. Nombre d'opérations courantes, dont la pratique est basée sur l'observation empirique, reviennent, en dernière analyse, à se placer dans les conditions les moins favorables à la production de l'état cristallin. Je n'en relèverai qu'un exemple caractéristique : le fabricant de caoutchouc mélange à sa matière première divers corps, composés minéraux ou organiques, destinés à modifier les propriétés du caoutchouc, élasticité, résistance à la friction, au choc, etc., selon l'usage auquel est destinée la pièce qu'il fabrique. On a essayé à cette fin les composés les plus variés ; or, il est facile de montrer que tous ceux dont une longue pratique a sanctionné l'usage, appartiennent à la classe des colloïdes ou présentent, à un haut degré, la tendance à prendre l'état colloïdal.

Revenons à l'étude des colloïdes. Sous l'influence de divers agents, soit physiques, soit chimiques, nous les voyons passer à l'état insoluble (pectinisation). Au point de vue qui nous occupe, c'est la pectinisation par voie chimique qu'il nous importe d'examiner.

Autant qu'on puisse le savoir, à l'heure présente, il est indifférent que le réactif qui pectinise un colloïde soit lui-même un colloïde ou un cristalloïde : dans tous les cas la combinaison aboutit toujours à un colloïde.

Observons tout de suite que beaucoup d'agents ne déterminent pas la pectinisation d'un colloïde en se combinant avec lui. On connaît, au contraire, nombre de réactions qui donnent naissance à un colloïde ou mélange de colloïdes beaucoup plus solubles que le colloïde initial.

Deux cas principaux paraissent se présenter lorsqu'une molécule colloïdale entre en combinaison : ou bien il y a complication moléculaire, aggrégation en molécules plus lourdes, en un mot polymérisation ; ou bien il se produit une scission en agrégats plus petits, une dépolymérisation, le composé résultant étant toujours un colloïde.

Empruntons au caoutchouc l'*exemple type* de ces deux genres de transformation. Soit $(C^{10}H^{16})^n$ la molécule du caoutchouc libre. Par X et Y, nous représentons les composés qui entrent en combinaison avec le caoutchouc, par n et p, des facteurs entiers. Nous aurons :

(I) $$m(C^{10}H^{16})^n + mX = (C^{10}H^{16})^{nm}X^m$$

(II) $$(C^{10}H^{16})^n + nY = p\left[(C^{10}H^{16})\frac{n}{p}\,Y\,\frac{n}{p}\right]$$

La vulcanisation, la combinaison du caoutchouc avec le soufre est, à n'en pas douter, une réaction du type (I), qui représente, je le suppose, le processus de pectinisation de tous les colloïdes, caractérisé par la mise en jeu de très grosses molécules. Les réactions du type (II) intéresseraient au contraire les unités $(C^{10}H^{16})$ dans l'exemple du caoutchouc.

Précisons ces idées par des exemples :

Lorsqu'on fait agir une quantité convenable de chlorure de soufre sur une solution de caoutchouc, celle-ci se prend bientôt en une gelée ; la pectinisation résulte de la combinaison intégrale du chlorure de soufre avec le caoutchouc. Si l'on emploie un excès de réactif, le corps auquel on aboutit a pour formule $C^{10}H^{16}S^2Cl^2$ résultant, semble-t il, de l'addition de S^2Cl^2 aux éléments $C^{10}H^{16}$ du complexe moléculaire primitif. Il n'y a là qu'une apparence ; si nous employons moins de chlorure de soufre, nous n'obtenons pas un mélange de caoutchouc inaltéré et de molécules $(C^{10}H^{16}S^2Cl^2)n$, mais bien une série de produits d'addition du type général.

$$(C^{10}H^{16})^nS^2Cl^2.$$

L'unité moléculaire qui réagit n'est pas $C^{10}H^{16}$ mais un polymère $(C^{10}H^{16})^n$ où n est très grand.

Avec d'autres réactifs qui, en se combinant au caoutchouc, n'en déterminent pas la pectinisation, le processus est tout différent.

En ajoutant peu à peu du brome à une solution chloroformique de caoutchouc, la liqueur garde à peu près la consistance première ; il n'y a pas pectinisation. Si l'on emploie le brome en proportion moindre que celle demandée par la formule $C^{10}H^{16}Br^4$, il ne se forme pas quelque bromure inférieur, par exemple $C^{10}H^{16}Br^2$. A tout instant de la réaction, on peut isoler de la liqueur, à côté de caoutchouc inaltéré, une proportion de tétrabromure correspondant exactement à la quantité de brome ajouté.

Le caoutchouc se comporte de même avec le chlore, l'acide chlorhydrique, l'acide nitreux, le bioxyde d'azote.

La grosse molécule caoutchouc $(C^{10}H^{16})^n$ ne paraît plus fonctionner en un bloc, comme nous l'avons vu pour la vulcanisation par S ou S^2Cl^2. Il semble qu'elle s'est divisée en unités réagissantes plus petites $C^{10}H^{16}$. Mais hâtons-nous de le spécifier : ce n'est là qu'une apparence. Quoique non pectinisés, les dérivés chlorés, bromés, etc., n'en sont pas moins restés des colloïdes à poids moléculaire élevé

(surpassant de beaucoup 1 000). Ils ne peuvent être représentés par $C^{10}H^{16}Br^{4}$, mais par un polymère $(C^{10}H^{16}Br^{4})^{n}$.

C'est dans la pectinisation concomitante ou non que je vois la différence caractéristique entre les *réactions* qui conduisent à de simples *dérivés* du caoutchouc et celles qui donnent un produit de vulcanisation.

Les agents de vulcanisation peuvent donc être définis : ceux dont l'action sur le caoutchouc engendre un dérivé pectinisé et nous définirons la vulcanisation elle-même comme : *une pectinisation, provoquée par une action chimique, du colloïde caoutchouc.*

On sait que la vulcanisation est réalisée pratiquement, soit en exposant des mélanges de caoutchouc avec du soufre à haute température (vulcanisation à chaud), soit en traitant le caoutchouc en feuilles par le chlorure de soufre (vulcanisation à froid). J'ai publié, il y a quelques années, une étude détaillée de ce dernier procédé (1). Je ne parlerai ici que de la méthode de vulcanisation à chaud, d'ailleurs de beaucoup la plus importante pour l'industrie.

J'ai employé, pour mes essais, des plaques minces de caoutchouc para fin mélangé avec du soufre précipité, complètement neutre dans le rapport de 100 parties du premier pour 10 du second. Le mélange a été tiré en feuille de 3 millimètres d'épaisseur dans laquelle on a découpé des rectangles de 3 centimètres de large sur 6 de long. Ces bandes ont été immergées dans un godet en porcelaine plein d'eau, lui-même disposé dans un autoclave de laboratoire en bronze phosphoré, partiellement garni d'eau. Le couvercle de l'autoclave, muni d'une soupape de sûreté et d'un manomètre, livre passage à un thermomètre.

Le godet étant rempli d'eau bouillante, on y dispose huit à dix bandes d'épreuve, on fixe le couvercle et l'on chauffe. La température est maintenue constante pendant un intervalle de temps donné. Aussitôt cet intervalle écoulé, on enlève le feu, fait tomber la pression en levant la soupape de sûreté, ouvre l'autoclave et extrait une bande. Après avoir rajouté de l'eau bouillante pour combler le vide dû à l'évaporation, on referme et porte à nouveau, le plus rapidement possible, à la température de cuisson. Toute l'opération demande environ 2 minutes, de sorte que l'erreur d'expérience sur le temps précis de vulcanisation est négligeable.

L'éprouvette vulcanisée est découpée en fils minces et extraite aussitôt, sans dessiccation préalable, par l'acétone. Les fils extraits sont séchés pendant quelques minutes dans un courant de gaz carbonique chaud et analysés aussitôt au Carius pour la teneur en soufre combiné.

J'ai obtenu ainsi les chiffres suivants :

Vulcanisation du Caoutchouc Para

Durée de vulcanisation	Soufre combiné °/₀. — Températures de vulcanisation				
	120° C.	125° C.	130° C.	135° C.	140° C.
1/2 heure	0,71 °/₀	0,71 °/₀	0,99 °/₀	1,76 °/₀	—
1 heure	1,18 »	1,32 »	1,44 »	2,17 »	—
1 » 1/2	1,31 »	1,67 »	2,04 »	2,36 »	—
2 »	1,62 »	1,91 »	2,32 »	3,92 »	5,07 °/₀
2 » 1/2	—	—	—	4,02 »	—
3 »	1,78 »	2,11 »	2,94 »	4,18 »	6,05 »
4 »	1,93 »	2,22 »	5,00 »	5,50 »	—
5 »	2,25 »	2,35 »	5,27 »	6,74 »	—
6 »	2,60 »	3,80 »	5,82 »	6,88 »	—
7 »	3,71 »	4,04 »	6,04 »	6,97 »	—
8 »	3,94 »	4,31 »	6,33 »	7,13 »	—

Les particularités de ces séries ressortent plus nettement de l'examen du graphique que l'on pourrait construire avec ces chiffres :

Les coudes que l'on observe en différents points de ces courbes méritent une attention particulière. Le premier s'observe

Sur la courbe de vulcanisation à 120° vers la 6e heure
» » à 125° vers la 5e »
» » à 130° vers la 4e »
» » à 135° vers 1 h. 1/2

Si nous considérons cette dernière courbe où le phénomène s'accuse avec le plus de netteté, nous constatons l'existence de deux de ces coudes, l'un après 1 heure 1/2 correspondant à une teneur en soufre fixé le 2 1/4 °/₀ environ, l'autre entre 2 et 3 heures correspondant à 4 °/₀ de soufre. L'allure capricieuse de ces courbes m'a fait croire au début à quelque erreur d'expérience, à une surchauffe momentanée. J'ai repris ces essais jusqu'à 3 fois et obtenu d'une série à l'autre des résultats très convenablement concordants comme chiffres de vulcanisation (°/₀ de soufre fixé). Les coudes se dessinant, dans chaque série toujours au même endroit de la courbe. Ce fait est d'autant plus remarquable que je n'ai rien observé de pareil avec les autres sortes de caoutchouc dont j'ai étudié, suivant la même méthode, les chiffres de vulcanisation.

La première conclusion à tirer de ces résultats est que la vulcanisation est, sans contestation possible, le résultat d'un phénomène chimique. La combinaison du caoutchouc avec le soufre, la formation du sulfure de polyprène est caractérisée par la lenteur avec laquelle réagissent les constituants.

(1) *Moniteur Scientifique*, 1894, p. 604 et 1896, p. 300.

Nous devons nous demander maintenant s'il s'agit d'une processus d'addition ou de substitution, en d'autres termes si cette réaction s'exprime par la formule générale.

$$(C^{10}H^{16})^n + S^2 = (C^{10}H^{16})^n S^2,$$

ou par le schéma de substitution.

$$(C^{10}H^{16})^n + 2\,S^2 = C^{10n}H^{16n-4}S^2 + 2\,H^2S.$$

Dans cette seconde hypothèse la vulcanisation s'accompagnerait d'un dégagement notable d'hydrogène sulfuré. Or, si l'on chauffe un mélange de caoutchouc bien purifié et de soufre, dans un tube de verre où passe un lent courant de gaz carbonique, on n'observe, durant la vulcanisation aucun dégagement d'hydrogène sulfuré. On constate seulement qu'une minime proportion de soufre est entraînée sous forme de vapeur qui se condense en partie dans les portions plus froides de l'appareil.

D'ailleurs la pratique montre que la vulcanisation ne saurait être une réaction de substitution. Si nous calculons la quantité d'hydrogène sulfuré que mettrait en liberté la seconde formule pour mille kilogrammes de caoutchouc vulcanisé à la limite de 2,5 % de soufre combiné, nous trouvons un poids de ce gaz égal à 26,5 kil. soit, en chiffres ronds 18 000 litres. Or, un certain nombre d'usines mettent en œuvre tous les jours un millier de kilogrammes, souvent plus de caoutchouc. La formation d'une aussi forte quantité d'hydrogène sulfuré non seulement ne pourrait passer inaperçue ; mais elle constituerait un danger sérieux pour l'industrie ! Tous les caoutchoutiers savent que lorsqu'on travaille des caoutchoucs de bonne qualité, on n'observe jamais de dégagement sulfhydrique.

Avec les sortes inférieures, on en constate quelquefois ; mais on ne peut en attribuer la formation qu'à l'action du soufre sur les impuretés organiques du caoutchouc.

Nous devons d'après tous ces faits considérer comme acquis que l'hydrocarbure caoutchouc, le polyprène s'unit au soufre sans dégagement d'hydrogène sulfuré. La vulcanisation est donc une réaction d'addition.

Pour un même mélange de soufre et de caoutchouc le degré de vulcanisation, le % de soufre combiné dépend de la température et du temps de vulcanisation ; il croît et décroît en même temps que ces deux facteurs. L'expérience montre d'ailleurs que le % de soufre combiné croît et décroît aussi avec la proportion de soufre dans le mélange.

Si la vulcanisation est bien, comme nous le pensons, un phénomène chimique, il doit exister une limite supérieure au delà de laquelle il est impossible de fixer sur l'hydrocarbure polyprène une nouvelle quantité de soufre. On comprend tout l'intérêt que présente la fixation de cette limite.

Pour la déterminer on a préparé un mélange de 100 parties de caoutchouc para avec 75 parties de soufre précipité que l'on a chauffé pendant 8 heures à 140° C. On a obtenu ainsi un caoutchouc durci de bonne qualité, dur, résistant et prenant un beau poli. Pour l'analyse on a réduit la substance à la lime en une poudre extrêmement ténue. L'extraction de cette poudre par l'acétone, à la manière usuelle présente de grandes difficultés et il a fallu poursuivre l'opération pendant 6 jours pour éliminer tout le soufre non combiné. Il est remarquable que cette extraction ne soit pas plus rapide lorsqu'on emploie le sulfure de carbone au lieu d'acétone. Cela permet de supposer que le soufre libre existe dans la masse sous forme de soufre insoluble, amorphe, qui peu à peu, au contact du solvant chaud, passe à l'état de soufre cristallisé soluble ; cette explication me paraît seule pouvoir expliquer que l'acétone, dans cette expérience, enlève le soufre libre aussi rapidement sinon plus que le sulfure de carbone. D'ailleurs en examinant sous le microscope un mince copeau de ce caoutchouc durci, on ne voit sous aucun grossissement de trace de soufre libre. D'après cela je crois pouvoir définir le caoutchouc durci : une dissolution solide de soufre colloïdal dans le sulfure de polyprène.

L'analyse du produit extrait a donné une teneur en soufre combiné de 33,11 %. Dans deux autres caoutchoucs durcis, obtenus avec 100 parties de caoutchouc et respectivement 50 parties et 100 parties de soufre on a trouvé 33.08 % et 32.64 % de soufre. Ces chiffres correspondent à la composition $C^{10}H^{16}S^2$ qui renferme théoriquement 32.0 % de soufre combiné. L'excès de 1 % trouvé à l'analyse s'explique par une petite proportion de soufre fixé par substitution, soit dans les résines, soit dans les traces d'hydrates de carbone insolubles qui accompagnent toujours le caoutchouc para.

L'autre limite de vulcanisation, la limite inférieure de combinaison du caoutchouc avec le soufre n'a pu être jusqu'ici déterminée avec quelque précision. Nous n'avons aucun moyen de séparer entre eux les produits à teneurs de soufre croissantes qui se forment au début de la vulcanisation. Tout au plus pouvons-nous déduire de ce que les effets de la vulcanisation, les modifications de propriété concomitantes n'apparaissent clairement que si la proportion de soufre du mélange atteint 2 à 2,5 % une présomption en faveur d'une composition voisine de $(C^{10}H^{16})^{10}S$ ou $C^{200}H^{320}S^2$. Il n'est pas impossible, mais cependant pas probable, que la limite inférieure de vulcanisation soit encore inférieure à ces chiffres. Henriquès dit avoir eu en mains du caoutchouc « entièrement vulcanisé » avec 1 % seulement de soufre combiné. Cela me paraît fort douteux ; le terme « entièrement vulcanisé » est très vague et nous n'avons aucun moyen de préciser le degré de vulcanisation par des chiffres.

Résumons ce que nous savons actuellement sur la vulcanisation, nous dirons : la vulcanisation consiste en la formation d'une série continue de produits d'addition du soufre et du polyprène. La limite supérieure de cette série peut être représentée par le composé $C^{100}H^{160}S^{20}$, la limite inférieure peut être fixée par $C^{100}H^{160}S$. Physiquement cette série est caractérisée par la diminution de l'allongement et l'augmentation de la résistance à la rupture depuis les termes inférieurs jusqu'aux termes supérieurs de la série. La production en quantité dominante de tel ou tel terme, en d'autres mots, le degré de vulcanisation actuel dépend de la température et de la durée de la vulcanisation ainsi que de la proportion de soufre ajoutée.

Maintenant se pose la question : existe-t-il une corrélation entre l'état chimique et l'effet physique résultant de la vulcanisation ? Un même degré de vulcanisation correspond-il toujours à un caoutchouc de même élasticité, allongement, résistance à la rupture, etc. ?

Les praticiens savent qu'il n'en est pas ainsi, non pas seulement d'une sorte de caoutchouc à l'autre mais même pour une même sorte. Un caoutchouc de provenance donnée, mélangé avec une même proportion de soufre et vulcanisé durant un même temps à une même température, peut fournir des produits très différents tant par leurs qualités physiques que par leur tendance à devenir durs et cassants, à s'altérer d'une manière ou d'une autre. C'est sans doute pour ce motif que beaucoup de caoutchoutiers se refusent encore aujourd hui à voir dans la vulcanisation un phénomène d'ordre chimique.

Cette allure capricieuse de la vulcanisation ne doit pas être négligée dans un essai de théorie générale de la vulcanisation C'est d'elle que dépendent les accidents de fabrication si fréquents dans la pratique. Quant aux causes connues qui influencent la marche de la combinaison, je crois qu'on peut les résumer comme suit :

I. — Un laminage trop prolongé aux cylindres des mélangeurs amène le caoutchouc à un état de grande plasticité aux dépens de sa résistance et de son extensibilité. L'expérience montre qu'il faut sensiblement plus de soufre dans de semblables mélanges pour fournir des produits de qualité convenable.

II. — Avec un même mélange. on obtient des produits bien différents selon les différentes méthodes de vulcanisation à chaud que l'on y applique.

III — Un même degré de vulcanisation. précisé par un égal °/₀ de soufre combiné, peut être atteint par une vulcanisation de courte durée à haute température avec une dose de soufre relativement forte aussi bien que par une cuisson longue à basse température avec un peu de soufre ou par une cuisson progressive atteignant peu à peu un maximum. Mais dans tous les cas les produits de la vulcanisation offrent des caractères plus ou moins différents.

IV. — Des mélanges devenus plastiques par un malaxage prolongé, qui se comportent à la vulcanisation suivant les données du § I *reviennent*, après un long temps de magasinage et se comportent alors comme s'ils avaient été travaillés normalement.

Tels sont les principaux facteurs physiques dont l'influence sur la vulcanisation est manifeste ; mais et c'est là le point capital, cette influence ne porte pas sur le résultat chimique de la vulcanisation sur le processus d'addition du soufre et du caoutchouc. Ce dernier ne dépend, comme tous les phénomènes chimiques, que du temps, de la température et de la proportion des constituants. Précisons cela : qu'un mélange de caoutchouc et de soufre ait été travaillé normalement ou malaxé avec excès, quelle que soit la méthode de vulcanisation à chaud qu'on lui applique, dès lors que la température et la durée de la vulcanisation sont les mêmes, on aboutit à des produits de même coefficient de vulcanisation, contenant la même proportion de soufre combiné ; mais les propriétés physiques de ces produits sont toujours plus ou moins différentes. Il n'y a pas corrélation nécessaire entre le degré de vulcanisation chimique et l'effet technique qui est modifié aussi par l'état physique du colloïde caoutchouc avant et pendant la vulcanisation.

Nous dirons donc, en résumé : si la vulcanisation en tant que réaction chimique, ne dépend pas de l'état physique du colloïde caoutchouc, les propriétés finales du produit, propriétés mécaniques, constantes physiques, en dépendent au contraire dans une large mesure.

Ces considérations donnent la clef des nombreuses anomalies, des contradictions souvent surprenantes qui s'observent journellement dans la fabrication du caoutchouc. Elles montrent aussi qu'une théorie rationnelle de la vulcanisation, phénomène physico-chimique complexe, sera toujours difficile, sinon impossible à établir.

Résumé des études récentes sur les dérivés du caoutchouc

Signalons d'abord une note étendue de C. O. Weber parue dans les *Berichte* de la Société chimique de Berlin (1) qui reproduit le travail du même auteur paru à la même époque dans le *Journal of the Soc. Chem. Ind.* et dont nous avons publié la traduction in extenso (2).

L'étude des dérivés du caoutchouc a fait l'objet depuis de quelques publications que nous résumons ici dans leur ordre.

Action de l'acide nitreux sur le caoutchouc.

C. Harries. — *Berichte de Berlin*, 34 (1901), p. 2991.

Tous les chimistes savent que les tubes ou bouchons en caoutchouc sont fortement attaqués par les vapeurs nitreuses. Rien n'a été publié à ma connaissance, sur le composé jaune, amorphe, contenant de l'azote, qui prend naissance dans ces conditions.

J'ai dissous dans de la ligroïne du caoutchouc de provenance Ouest Africain et traité cette dissolution par un rapide courant de gaz nitreux, dégagé par l'action de l'acide nitrique sur l'arsenic. Il se sépare d'abord des masses colloïdales qui, après quelque temps se prennent en *un magma* jaune d'or, feuilleté, facile à filtrer. Ce corps est soluble dans l'éther acétique et l'éther sulfurique le précipite de cette dissolution sous forme grenue.

Ainsi purifié, il s'affaisse entre 95 et 100°C. et se décompose peu à peu vers 135° en écumant. Les alcalis étendus le dissolvent aisément; les acides minéraux le déplacent, en apparence inaltéré, de ces dissolutions.

Une série d'analyses a conduit aux chiffres suivants :

	Trouvé	Calculé pour $C^{10}H^{16}Az^{2}O^{3}$
C	44,5	56,6
H	5,9	7,6
Az	13,3	13,2

Les chiffres trouvés s'écartent donc beaucoup de ceux que fournirait le nitrosite $C^{10}H^{16}Az^{2}O^{3}$. Ils s'accordent à peu près avec la formule empirique $C^{40}H^{62}Az^{10}O^{24}$ d'un polynitrosate (?).

La détermination du poids moléculaire, d'après la méthode de Landsberger (ébullioscopie), en solution dans l'acétate de méthyle conduit à des chiffres variant de 1713 à 1143, notre formule empirique exigeant 1066.

(1) *Berichte*, 33 (mars 1900), p. 779. — (2) *Moniteur Scientifique*, 1900, p. 811.

Action de l'acide nitrique concentré sur le caoutchouc brut.

R. Ditmar. — *Berichte de Berlin*, XXXV, (1902), p. 1401.

Dans un ballon de 1/2 litre, l'auteur verse sur 14 grammes de caoutchouc brut (1) 20 centimètres cubes d'acide nitrique concentré. La réaction est violente et de petites flammes s'observent de ci de là, dans le ballon. Le thermomètre plongé dans l'acide monte jusque vers 96° et se maintient à cette température jusqu'à la fin de la réaction.

Après refroidissement, on constate que tout le caoutchouc s'est dissous, à quelques fines particules de charbon près provenant sans doute de la préparation par enfumage de caoutchouc commercial. On filtre sur coton de verre En étendant de 3 volumes d'eau, on provoque la précipitation d'un corps grenu jaune rouge, qu'on purifie par dissolution dans l'éther acétique et reprécipitation par l'éther ordinaire. Après quelques redissolutions et précipitations, le produit paraissant homogène est séché dans le vide sur acide sulfurique. Il représente 22 % du poids du caoutchouc mis en œuvre.

Ce corps s'affaisse sans fusion nette vers 142-143° et se décompose à plus haute température. Porté brusquement dans la flamme il se détruit avec déflagration. Il est soluble dans l'éther acétique, le nitrobenzène, l'aldéhyde benzoïque, insoluble dans l eau le chloroforme, l'éther de pétrole, l'alcool et le benzène Les lessives alcalines le reprennent en un liquide rouge de sang d'où les acides le déplacent inaltéré. L'indice d'acidité déterminé avec la phénolphtaléine comme indicateur a donné 8,62 cc. de soude décinormale pour 0,1776 de substance. Ceci correspond, pour la formule empirique $C^{10}H^{12}Az^2O^6$ trouvée à l'analyse, à un acide monobasique.

	Trouvé			Calculé pour $C^{10}H^{12}Az^2O^6$
C.	47,22	46,03	45.57	46,87
H	5,19	5 03	4,45	4,68
Az	11,02	11,35	11,70	10,93

Le poids moléculaire déterminé d'après Beckmann en solution éthylacétique, a été trouvé 250 à 261 notre formule exigeant 256. Celle-ci rapproche empiriquement ce dérivé du caoutchouc d'un dinitrocarvacrol ou d'un acide cuminique dinitré.

Sur la nature du caoutchouc II.

C. O. Weber. — *Berichte de Berlin*, XXXV, (juin 1902), p. 1947.

Ce mémoire fait suite à celui que nous avons rappelé plus haut.

L'auteur a obtenu, en traitant une solution benzénique de caoutchouc par le gaz nitreux, un nitrosite de polyprène $(C^{10}H^{16}Az^2O^3)^n$, de même formule que le composé décrit par Harriès mais en différant sensiblement par ses propriétés. D'autre part il a fait agir sur le caoutchouc le chlorure de nitrosyle et le bioxyde d'azote.

Action du chlorure de nitrosyle.

5 grammes de caoutchouc para lavé et extrait à l'acétone sont dissous dans 100 grammes de benzène. On traite la liqueur par 4.5 gr. (1 molécule) de nitrite iso-amylique et 3 grammes de chlorure d'acétyle. Après 3 minutes, la dissolution est nettement gélatineuse et après 10 minutes, elle est prise en une gelée ferme. Celle-ci, d'abord limpide, se trouble bientôt en raison d'un dégagement de fines bulles gazeuses qui grossissent rapidement et soulèvent toute la masse. Celle-ci finit par retomber en se fluidifiant, en même temps qu'elle prend une couleur plus foncée. On peut alors filtrer le liquide qui ne laisse qu'un résidu insignifiant. En ajoutant de l'alcool absolu, on détermine la séparation d'une masse colloïdale, aussi élastique que le caoutchouc qui n'aurait subi aucun traitement. L'analyse y décèle une petite proportion de chlore mais des traces seulement d'azote.

Je n'ai pas réussi à empêcher la décomposition de cette gelée. En la triturant avec de l'alcool refroidi vers 0° aussitôt qu'elle a pris naissance, on obtient une masse de grande élasticité mais qui se décompose durant les manipulations, régénérant comme ci-dessus un corps très semblable au caoutchouc, différant cependant de la substance initiale par quelques propriétés dont je poursuis l'étude.

Action du bioxyde d'azote.

Une solution benzénique au centième de caoutchouc para purifié, est traitée par un courant de bioxyde d'azote obtenu par décomposition du nitrate de plomb.

Il se sépare bientôt un corps amorphe, en croûtes cohérentes qu'une vigoureuse agitation résout en une poudre grenue. Il est très difficile de débarasser ce corps de bioxyde d'azote qu'il paraît retenir par occlusion.

On le dissout dans l'acétone, à froid. La solution filtrée est versée dans l'eau. Il se sépare des flocons jaunes très fins qu'on lave à l'eau chaude, exprime et sèche.

Le nouveau composé a la couleur du jaune d'œuf cuit; il est amorphe, friable, très soluble dans l'acétone, l'éther acétique, l'acide et l'anhydride acétiques, l'éther formique, l'épichlorhydrine, le nitrobenzène, l'aniline Il est peu soluble dans l'alcool, insoluble dans l'alcool méthylique, l'éther, le chloroforme, le benzène et le sulfure de carbone.

Il se décompose avant de fondre; vers 112° il brunit, puis déflagre en laissant un résidu de charbon volumineux.

	Trouvé	Calculé pour $C^{10}H^{16}Az^2O^4$
Analyse : C.	52,5	52,6
H.	7,1	7,0
Az.	12,75	12,71

L'expérience répétée avec les hydrocarbures purifiés de la gutta-percha et de la Balata conduit à des dérivés analgues.

Ces composés sont solubles dans l'ammoniaque, déjà à froid, dans les lessives de soude étendues tièdes, et surtout très facilement dans la soude méthylalcoolique concentrée. En ajoutant à cette dernière dissolution de l'alcool absolu, on en précipite des flocons bruns d'un sel sodique $C^{10}H^{15}Az^2O^4Na$.

Partant de ce sel on a préparé le sel d'argent $C^{10}H^{15}Az^2O^4Ag$ précipité gélatineux brun et une série d'autres sels dont la formule dérive de celle du sel sodique et dont on poursuit l'étude.

(1) Lequel ?

CHIMIE ANALYTIQUE APPLIQUÉE

Méthodes analytiques pour la soude brute des fabriques de cellulose. (Analyse de mélanges de silicates alcalins, de carbonates, de sulfates et d'hydroxydes.)

Par MM. **G. Lunge** et **W. Lobhöfer**.

(*Zeitschrift für angewandte Chemie*, vol. XIV. p. 1125.)

Dans un travail antérieur (1), il a été question de « soude brute », qui prend naissance dans la préparation, par le procédé au sulfate, de cellulose, au moyen de bois et de paille, en évaporant et calcinant les lessives alcalines, additionnées de sulfate de sodium. A côté de petites quantités de chlorure de sodium, de fer, de chaux, de magnésie et d'albumine, ce produit renferme principalement les combinaisons sodiques suivantes : carbonate, hydroxyde, silicate, sulfure, sulfite et sulfate.

Il est de toute nécessité de connaître la composition de la soude brute. L'analyse de ce produit est généralement opérée d'après la méthode indiquée par Kirchner (2), méthode qui est identique à celle décrite par un de nous (3).

Mais il faut rappeler que la méthode en question s'applique à un produit de nature tout autre, c'est-à-dire à la soude brute du procédé Leblanc Il est vrai que cette soude a de grandes analogies, au point de vue qualitatif, avec la soude brute des fabriques de cellulose, mais, au point de vue de la composition quantitative, elle s'en éloigne considérablement.

On sait que la solution aqueuse de la soude brute Leblanc est essentiellement composée de carbonate, accompagnée d'une proportion assez forte d'hydrate, d'une petite quantité de sulfate, de très peu de sulfure, et de minimes quatités de sulfite, de silicate et d'aluminate (les cyanures, etc. peuvent être laissés de côté). La soude brute des fabriques de cellulose, au contraire, renferme de grandes quantités de sulfure et de silicate, surtout lorsqu'elle provient de fabriques utilisant la paille. C'est pourquoi les méthodes analytiques, imaginées par un de nous, au point de vue de la soude Leblanc, ne se prêtent guère à l'analyse de la soude brute en question. Elles fournissent, dans ce dernier cas, des résultat tout à fait erronés.

En première ligne, il y a lieu de considérer ici le dosage de la soude caustique. Dans le cas de soude Leblanc, on détermine ce corps, en additionnant la solution bouillante de chlorure de baryum, remplissant à un volume déterminé, laissant déposer, prélevant une partie aliquote de liquide clair surnageant et titrant à l'acide normal. Cette opération fournit la somme de soude caustique et de sulfure ; aussi faut-il déterminer ce dernier dans une portion spéciale de matière et défalquer du premier résultat la quantité trouvée En ce qui concerne le silicate, il n'en est point question ; on admet facilement que la silice est précipitée par le chlorure de baryum de sorte, que le sodium provenant du silicate est transformé en chlorure. Vu la quantité excessivement minime de silicate en présence, il est indifférent que cette réaction ait lieu quantitativement ou non L'erreur qui en résulte, au point de vue du dosage de la soude caustique, est nulle, pour ainsi dire.

Mais le cas est tout autre, lorsqu'il s'agit de la forte teneur en silicate de la soude brute. Il est tout à fait déplacé d'admettre, *a priori*, que la réaction $Na^2SiO^3 + BaCl^2 = 2NaCl + BaSiO^3$ est quantitative, et cela d'autant moins que le silicate de sodium en solution subit, comme on sait, une forte décomposition hydrolytique. Il a donc été nécessaire d'étudier directement les faits tels qu'ils se passent réellement, et les pages suivantes sont destinées à rendre compte des recherches faites dans cette voie.

Une certaine quantité de silice chimiquement pure (préparée au moyen de fluorure de silicium et d'eau) a été fondue, pendant quelque temps, dans un creuset de platine, au feu du chalumeau, avec une quantité de soude pure légèrement supérieure à la quantité moléculaire. La masse fondue a été dissoute dans l'eau distillée privée d'acide carbonique, 20 centimètres cubes de solution avaient consommé 28,66 cc., d'acide chlorhydrique N/5 (avec du méthylorange) ; 20 centimètres cubes avaient fourni 0,1668-0,1670, en moyenne 0,1669 gr., SiO^2, par voie gravimétrique Ce dernier chiffre correspond à 27,63 cc. d'acide chlorhydrique N/5, c'est à-dire un volume de 1,03 cc., inférieur à celui trouvé par titrage, ce qui est dû à la présence d'un léger excès de carbonate de sodium. D'ailleurs, la composition de la solution répond à la formule Na^2SiO^3, qui est le métasilicate de sodium normal.

50 centimètres cubes de solution correspondent, en leur titre alcalimétrique, à une quantité de 1,7505 gr. de $BaCl^2$, $2H^2O$. La précipitation a été faite avec une solution de chlorure de baryum, dont 20 centimètres cubes renfermaient un peu plus de cettte quantité, savoir 1,8000 gr.

Il a été alors procédé à une série d'essais de telle manière que 50 centimètres cubes de solution de silicate ont été traités par 20 centimètres cubes de solution de chlorure de baryum et remplis à 250 centimètres cubes, au moyen d'eau chaude. Après refroidissement, il a été prélevé 50 centimètres cubes de liquide clair (= 10 centimètres cubes de solution de silicate primitive), qui ont été titrés à l'acide chlorhydrique N/5, en présence de méthylorange.

(1) *Zeitschr. angew. Chem.*, 1901, p. 1102.
(2) *Das Papier*, p. 99 et suiv. (Biberach a. d. Ries 1900).
(3) Lunge. — *Taschenbuch für Sodafabrikation et Chemisch-technische Untersuchungsmethoden.*

Si les réactions avaient réellement eu lieu d'après les équations

$$Na^2SiO^3 + BaCl^2 = 2\,NaCl + BaSiO^3$$
$$Na^2CO^3 + BaCl^2 = 2\,NaCl + BaCO^3$$

la solution aurait dû être neutre. Mais, en réalité, elle consommait respectivement, dans quatre essais différents : 7,30-7,30 ; 6,89-6,90 ; 7,90-7,90 ; 7,50-7,52 cc., d'acide chlorhydrique N/5, c'est-à-dire 49,89-54.34 % du titre primitif.

De plus, dans deux autres essais, toute la quantité a été filtrée, et la silice a été déterminée dans le filtrat. Elle était de 0,2086 0,2041 gr., c'est-à dire 50,00-48,92 % de la quantité primitive.

Une seconde série d'essais a été traitée par les quantités doubles de chlorure de baryum (40 centimètres cubes) et continuée, comme il a été indiqué plus haut. Les résultats obtenus ici ont montré que, dans quatre essais, 41,96-44,13 % du titre primitif, et, dans deux essais 42,01-42,30 % de silice primitive sont restés en solution. Même en traitant par 60 centimètres cubes de solution de chlorure de baryum, 39,76-42,69 % du titre et 40,19-41,89 % de silice restaient dissous.

Ces nombreux essais (19 en tout) montrent à l'évidence que, dans une solution de métasilicate de sodium, la silice n'est précipitée qu'en partie, même par un très grand excès de chlorure de baryum. La quantité précipitée oscille entre 50 et 60 unités %. On ne s'attendait guère, dans ces essais, à une concordance parfaite, qui du reste, n'a pas eu lieu.

On avait ainsi une preuve directe que le dosage de l'hydroxyde de sodium par la méthode indiquée par Kirchner doit nécessairement donner des résultats tout à faits inexacts. On évaluera toujours une grande quantité de silicate à l'état d'hydroxyde. Comme conséquence toute naturelle de cet état de choses, nous nous sommes proposés de remplacer cette méthode par une méthode meilleure, et nous y sommes parvenus, en nous basant sur les essais suivants.

Tout d'abord, nous avons étudié la manière dont se comporte le métasilicate de sodium seul, ou en mélange avec du carbonate, de l'hydrate et du sulfure (cas qui se présente pour la soude brute), dans le dosage titrimétrique à l'acide normal, avec emploi de méthylorange on de phénolphtaléine comme indicateurs.

En titrant du silicate alcalin par l'acide chlorhydrique, R. T. Thomson (1) avait constaté qu'on obtient, avec le méthylorange, un virage net, en ajoutant la quantité théorique d'acide chlorhydrique. Avec la phénolphtaléine, au contraire, la coloration rouge est lentement détruite, par addition d'acide chlorhydrique à froid, et elle disparaît beaucoup plus tôt que ne le fait prévoir le calcul (12,7 cc. HCl N/1 au lieu de 15.0 cc.). Il en résulte que la phénolphtaléine ne se prête guère au dosage de silicates alcalins. Comme, dans les essais, Thomson avait eu recours à une solution de verre soluble du commerce, on pourrait supposer que l'inexactitude du titrage en présence de phénolphtaléine, est due à la présence d'impuretés. Ces pourquoi ces essais ont été repris, en employant du silicate de sodium pur.

On a fondu quatre portions différentes de silice pure et de carbonate de sodium pur, mélangés exactement dans le rapport moléculaire de Na^2SiO^3 (A, B, C, D). Les masses fondues ont été dissoutes dans l'eau, et trois des solution obtenues ont été *additionnées de carbonate de sodium, tandis que la solution* D a été laissée telle quelle. La silice a été déterminée par voie gravimétrique, l'acide carbonique par voie gasométrique (d'après Lunge et Marchlewski). Il a été constaté, dans tous les cas examinés, que tout l'alcali employé se trouvait en solution sous forme de Na^2SiO^3 et de Na^2CO^3, vu que le titre de l'alcali primitivement employé concordait exactement avec la somme des deux résultats calculés en partant de SiO^2 et de CO^2.

C'est en nous basant sur ces données certaines que nous avons abordé les essais de titrage.

a) *Titrage de silicate et de carbonate.*

Masse fondue A. — Lorsque le silicate se comporte, au titrage, comme l'hydroxyde ; lorsque, en d'autres termes, l'indicateur est la phénolphtaléine, le virage du rouge à l'incolore devrait se manifester par l'addition d'une quantité d'acide chlorhydrique correspondant au silicate total et à la moitié du carbonate. Avec le méthylorange, le virage a lieu lorsque tout l'alcali est neutralisé. En employant donc 20 centimètres cubes de solution, le virage doit se manifester après addition de 36,54 cc. HCl N/5, pour la phénolphtaléine, et de 43,55 cc., pour le méthylorange.

Voici ce qui a été toujours observé, avec la phénolphtaléine. L'intensité de la teinte rouge diminue peu à peu ; après addition de 34,43 cc. HCl N/5, la teinte n'est que d'un rose faible, elle demeure telle jusqu'après l'addition de 35,30 cc., devient alors plus faible encore et reste constante pour quelques dixièmes de centimètres cubes. Ce n'est qu'après l'addition de 36,48 cc. HCl N/5 que la solution devient franchement incolore, mais il a été impossible de déterminer avec exactitude avec quelle quantité d'acide le virage (la décoloration) se produit réellement.

Avec le méthylorange, le virage est bien net, après addition de 43,55 cc. HCl N/5, quantité qui correspond à la quantité théorique.

Les autres masses fondues se comportaient identiquement de la même manière.

Ces essais montrent donc que le silicate de sodium seul, ou en présence de carbonate, ne peut être titré avec la phénolphtaléine et l'acide chlorhydrique. Mais avec le méthylorange, le silicate de sodium est exactement indiqué, ce qu'avait déjà prouvé Thomson.

L'inexactitude du titrage avec la phénolpthaléine ne peut être due à la présence de carbonate dans les masses fondues.

Il est vrai que Küster (2) a prouvé que le titrage du carbonate de sodium avec le phénolphtaléine et l'acide chlorhydrique est inexact, mais, chez lui, le virage se produisait plus tard que ne faisait prévoir

(1) *Chemical News*, 47,135. — (2) *Zeitscher. anorg. Ch.* XIII, 145.

le calcul, tandis que c'est le contraire qui avait lieu, dans les essais décrits plus haut. Du reste, la teneur en Na^2CO^3 est si minime, dans les masses fondues C et D notamment, qu'elle ne peut expliquer les irrégularités constatées.

Pour contrôler les résultats obtenus, l'acide silicique pur a été mélangé avec de la lessive de soude pure, dans le rapport des poids moléculaires, et le mélange a été bouilli, à l'abri de l'air. La solution de Na^2SiO^3 pur ainsi obtenue a présenté, au titrage, les mêmes phénomènes que ceux qui ont été décrits à propos des solutions des masses fondues.

b) *Titrage de mélanges de silicate, de carbonate et d'hydroxyde.*

Pour les essais suivants, il a été fait usage d'une lessive de soude, dont 20 centimètres cubes nécessitaient 19,08 cc. avec la phénolphtaléine, et 19,78 cc., avec le méthylorange.

Masse fondue A. — 20 centimètres cubes de solution de masse fondue ont été mélangés avec 40 centimètres cubes de lessive de soude et 20 centimètres cubes de mélange ont été titrés.

Ces 20 centimètres cubes devraient consommer 24,90 cc. HCl N/5, avec la phénolphtaléine, et 27,70cc., avec le méthylorange.

Avec la phénolphtaléine, il y avait une diminution lente, mais continue de la teinte rouge. La décoloration nette se produisit après addition de 24,87 cc. HCl N/5. ce qui concorde très bien avec la quantité théorique. Le virage n'est pas aussi net que dans le cas de la soude caustique seule, mais bien appréciable encore dans les limites de 0,1 cc.

Avec le méthylorange, le virage se manifestait bien nettement, après addition de la quantité calculée, c'est-à-dire après 27,69 cc. HCl N/5

Pour voir si le titrage est encore exact, en présence d'un excès moindre de lessive de soude, on a titré un mélange composé de 20 centimètres cubes de solution de silicate et de 20 centimètres cubes de lessive de soude. Dans ce cas, 20 centimètres cubes devaient consommer : 27,81 cc. HCl N/5, avec la phénolphtaléine, et 31,66 cc., avec le méthylorange.

Pendant le titrage des phénomènes identiques à ceux décrits plus haut ont eu lieu. Il a été employé 27,71 cc. HCl N/5, avec la phénolphtaléine, et 31,66 cc., avec le méthylorange.

La solution de silicate de sodium exempte de carbonate, celle qui a été préparée par dissolution de silice pure dans la soude caustique, à l'abri de l'air, a également donné de bons résultats, après addition de lessive de soude.

Ces essais montrent qu'un mélange de silicate, de carbonate et d'hydroxyde de sodium peut être titré à l'acide chlorhydrique N/5, en présence de phénolphtaléine, avec une approximation de 0,1 cc. HCl N/5. Le titrage, en présence de méthylorange, fournit les résultats prévus par la théorie.

c) *Titrage de mélanges de silicate, de carbonate et de sulfure.*

Il a été toujours fait usage de mélanges composés de 50 centimètres cubes de solution de silicate et de 50 centimètres cubes de sulfure de sodium, et 20 centimètres cubes de mélange ont été titrés. 20 centimètres cubes de solution de sulfure de sodium employée nécessitaient, avec la phénolphtaléine, 13,28 cc. HCl N/5, et 26,56 cc., avec le méthylorange.

Masse fondue A

	Phénolphtaléine c. c. HCl N/5	Méthylorange c. c. HCl N/5
50 c. c. A	91,35	108,87
50 c. c. Na^2S	33,20	66,40
	124,55	175,27

20 centimètres cubes devaient donc consommer 24,91 cc. HCl N/5, en présence de phénolphtaléine, et 35,05, cc., en présence de méthylorange.

Pendant le titrage, des phénomènes identiques à ceux de la détermination du silicate de sodium seul se manifestaient. En ajoutant l'acide chlorhydrique, la teinte rouge diminuait très lentement ; une certaine nuance restait inaltérée, par l'addition de quelques dixièmes de centimètre cube, et il était impossible de saisir un virage net. Ce virage était situé entre 24,40 et 25,80 cc. HCl N/5.

En présence de méthylorange, le titrage a donné, comme il était à prévoir, des résultats exacts, c'est-à-dire 35,05 cc. HCl N/5.

Les autres masses fondues se comportaient identiquement de la même manière.

Il en résulte qu'on ne peut titrer, en présence de phénolphtaléine, un mélange de silicate et de sulfure, accompagné ou non de carbonate.

Avec le méthylorange, au contraire, on obtient des résultats conformes à ceux que fait prévoir la théorie.

d) *Titrage de mélanges de silicate, de carbonate, de sulfure et d'hydroxyde.*

Pour ces essais, il a été fait usage d'un mélange composé de 20 centimètres cubes de chaque solution et 20 centimètres cubes de mélange ainsi obtenu ont été titrés.

Masse fondue A

	Phénolphtaléine c. c. HCl N/5	Méthylorange c. c. HCl N/5
20 c. c. A	36,54	43,55
20 c. c. NaOH	19,08	19,78
20 c. c. Na^2S	13,28	26,56
	68,90	89,89

20 centimètres cubes de cette solution devraient donc consommer 22,96 cc. HCl N/5, avec la phénolphtaléine et 29,96 cc., avec le méthylorange.

Les phénomènes accompagnant le titrage étaient identiques à ceux décrits à propos des essais C. La teinte de la phénolphtaléine diminuait continuellement, et un virage net se manifestait, après addition de 22,92 cc. HCl N/5, ce qui est conforme à la théorie.

Les masses fondues B_1C et D se comportaient identiquement de la même manière.

Un mélange de silicate, de carbonate, de sulfure et d'hydroxyde peut donc être titré, aussi bien en présence de phénolphtaléine qu'en présence de méthylorange. L'écart entre les résultats du titrage n'est pas supérieur à 0,1 cc. HCl N/5, ce qui fait que cette méthode est tout à fait exacte, pour les analyses industrielles.

Le fait que le silicate alcalin donne, en présence de phénolphtaléine, des résultats exacts, lorsqu'il est accompagné de soude caustique, mais point lorsqu'il est seul, demande nécessairement quelques mots d'explication.

Kahlenberg et Lincoln (1), contrôlant les conclusions de Kohlrausch, ont prouvé qu'en solution les silicates de sodium sont hydrolytiquement décomposés en hydroxyde de sodium et en silice colloïdale.

En titrant le silicate de sodium, la silice colloïdale joue vis-à-vis de la phénolphtaléine le rôle d'un acide faible, ce qui fait que le virage se manifeste trop tôt. Par l'addition de lessive de soude, le titrage devient exact, mais ce fait ne repose pas sur l'action de la lessive de soude comme telle, mais sur la présence de chlorure de sodium, se formant aux dépens de la soude caustique et de l'acide chlorhydrique. Le chlorure de sodium transforme la silice en une combinaison qui n'agit plus comme acide sur la phénolphtaléine. On conçoit aisément que ce cas, ainsi que les cas analogues, se laissent expliquer par la dissociation électrolytique.

Si cette supposition est exacte, l'addition de chlorure de sodium au silicate de sodium fait que le titrage, avec la phénolphtaléine doit donner de bons résultats, même en absence de soude caustique.

La masse fondue A a été dès lors utilisée aux essais suivants. Plusieurs portions de 20 centimètres cubes en ont été additionnées de chlorure de sodium solide, en proportions déterminées, et titrées à l'acide chlorhydrique, en présence de phénolphtaléine, opération qui devrait nécessiter la quantité, théorique de 36,54 cc. HCl N/5. Les résultat obtenus sont réunis dans le tableau suivant.

Rapport de 1/2 Na^2SiO^3 : NaCl	HCl consommé en cent. cubes moyenne
1 : 0,3	inexact
1 : 0,5	36,42
1 : 1	36,46
1 : 2	36,50
1 : 4	36,40
1 : 4	inexact

Le virage n'est pas aussi net qu'en présence de soude caustique, il est cependant possible de titrer exactement le silicate, par addition d'au moins 1/2 molécule et d'au plus 4 molécules de NaCl pour 1/2 molécule de Na^2SiO^3.

L'examen optique aussi permet de voir que la silice se trouve, dans ce cas, sous trois formes différentes. En effet, en additionnant une solution de silicate d'une quantité d'acide chlorhydrique suffisante pour neutraliser l'alcali, et abandonnant la solution au repos, en présence de quantités variables de chlorure de sodium, on constate les phénomènes suivants. Sans NaCl, la solution est claire, même après huit jours.

Avec NaCl dans le rapport de 1 : 2, la solution, claire au début, abandonne, après six heures, un précipité gélatineux de silice.

Avec NaCl dans le rapport de 1 : 8, il y a formation, après quelques minutes déjà, d'un dépôt de silice.

Cette action du chlorure du sodium sur le silicate de sodium nous a engagés à étudier la manière dont se comportent au titrage, en présence de chlorure de sodium, les autres constituants (carbonate et sulfure) de la soude fondue.

Küster (2) a prouvé qu'en titrant le carbonate de sodium à l'acide chlorhydrique, en présence de phénolphtaléine comme indicateur, le virage ne se produit pas au moment où tout le carbonate de sodium est transformé en bicarbonate, mais seulement beaucoup plus tard, par suite de décompositiou hydrolytique du bicarbonate. Il a montré, de plus, que la titration donne des résultats plus exacts, par addition de chlorure de sodium, ce qui s'explique par le fait que l'introduction d'ions de même nom (Na + Cl) refoule la dissociation des ions. Dès lors, Küster conclut que le virage de la phénolphtaléine se produit même avant le moment prévu par la théorie. lorsqu'on ajoute une grande quantité de chlorure de sodium Aussi la titration de la soude, avec la phénolphtaléine comme indicateur, ne donne pas des résultats exacts, en présence de toute quantité de chlorure de sodium.

Nous disons dès maintenant que les essais suivants ont pleinement confirmé la manière de voir de Küster.

Nous n'avons pas l'intention d'étudier d'une manière approfondie l'action des sels neutres sur la titration, à tous les points de vue. Ces recherches sont plutôt du domaine de la chimie physique.

Nous nous contenterons d'examiner dans quelles limites l'addition de chlorure de sodium permet

(1) *Chemical News*, 78. 41.
(2) *Zeitschr. anorg. Chem.*, XIII, 145.

d'obtenir une exactitude suffisante pour la détermination du carbonate de sodium et du sulfure de sodium. Ce point est important, au point de vue de l'analyse de la soude brute.

20 centimètres cubes de solution de carbonate de sodium pur ont été titrés, à froid, à l'acide chlorhydrique N/5, en présence de phénolphtaléine et de méthylorange. La solution a été additionnée de quantités variables de chlorure de sodium solide. On a considéré comme terme du titrage, dans le cas de la phénolphtaléine, le moment où la lumière réfléchie par un corps blanc sous-jacent paraissait incolore.

Les résultats sont réunis dans le tableau ci-dessous. La quantité théorique d'acide chlorhydrique N/5 est de 10,10 cc., pour la phénolphtaléine, et de 20,20 cc., pour le méthylorange.

NaCl ajouté (grammes)	Rapport de 1/2 Na^2CO^3. NaCl	HCl N/5 consommé en centimètres cubes			
		Phénolphtaléine		Méthylorange	
—	1 : 0	10,40 ;	10,38	20,20 ;	20,20
0,236	1 : 1	10,30 ;	10,26	—	—
0,354	1 : 1,5	10,18 ;	10,16	—	—
0,413	1 : 1,75	10,12 ;	10,15	—	—
0,944	1 : 4	10,06 ;	10,05	—	—
2,363	1 : 10	9,94 ;	9,97	—	—
2,835	1 : 12	9,89 ;	9,90		

Il s'en suit qu'à mesure que la quantité de chlorure de sodium augmente, la quantité d'acide nécessaire pour amener le virage de la phénolphtaléine, quantité trop forte au début, diminue, et qu'elle tombe au-dessous de la valeur théorique, déjà en présence d'un rapport de 1 : 10. D'autre part, on sait depuis longtemps qu'un mélange composé d'une grande quantité de soude caustique et d'une petite quantité de carbonate, cas qui se présente avec les soudes caustiques de commerce, donne des résultats exacts, avec la phénolphtaléine. Ceci est en concordance parfaite avec les résultats indiqués plus haut, car l'action de la soude caustique est identique à celle du chlorure de sodium, attendu que le chlorure de sodium, se formant grâce à la présence d'hydrate de sodium et d'acide chlorhydrique, rend exact le titrage de carbonate.

Si donc on obtient, dans ce cas, des résultats exacts, même en présence d'un excès de chlorure de sodium supérieur à 10 : 1, les essais dont il a été question plus haut doivent présenter encore un autre facteur. Et en effet, il y a lieu de considérer aussi la concentration, parce que celle-ci également refoule l'hydrolyse.

Dans les essais décrits, le chlorure de sodium a été ajouté à l'état solide, sans que le volume du liquide ait été modifié, ce qui évidemment amenait la solution à un état de plus en plus concentré.

Par conséquent, on a additionné une solution de carbonate de sodium sensiblement N/5 et une solution normale d'une solution N/5 et normale de chlorure de sodium. De cette manière, la concentration a été sensiblement constante. On s'est arrêté à ces concentrations, parce que c'est entre ces limites de concentration qu'oscille la solution de la soude brute dont il sera question plus loin.

Les résultats obtenus sont réunis dans le tableau suivant.

Les quantités théoriques pour 20 centimètres cubes sont :

Pour la solution N/5, 10 centimètres cubes HCl N/5, avec la phénolphtaléine, et 20,20 cc. avec le méthylorange ;

Pour la solution normale : 49,98 cc. HCl N/5, avec la phénolphtaléine, et 99,96 cc., avec le méthylorange.

Solution de carbonate de sodium N/5

Rapport de 1/2 Na^2CO^3 : NaCl	HCl N/5 consommé en centimètres cubes			
	Phénolphtaléine		Méthylorange	
1 : 0	10,40 ;	10,38	20,20 ;	20,20
1 : 1	10,20 ;	10,22	—	—
1 : 1,15	10,14 ;	10,17	—	—
1 : 1,75	10,10 ;	10,08	—	—
1 : 2	10,10 ;	10,05	—	—
1 : 4	10,05 ;	10,06	2,02 ;	2,02
1 : 10	1,00 ;	1,00	—	—
1 : 20	1,02 ;	1,00		

Pour ne pas avoir un trop grand volume de liquide, on a opéré sur 2 centimètres cubes au lieu de 20 centimètres cubes, lorsqu'il s'agissait d'additions dans le rapport de 1 : 10 et de 1 : 20.

Solution de carbonate de sodium normale

Rapport de 1/2 Na^2CO^3 : NaCl	HCl N/5 consommé en centimètres cubes			
	Phénolphtaléine		Méthylorange	
1 : 0	50,48 ;	50,46	99,96 ;	99,96
1 : 1	50,20 ;	50,18	—	—
1 : 1,5	50,10 ;	50,14	—	—
1 : 1,75	50,00 ;	50,02	—	—
1 : 2	49,96 ;	50,00	—	—
1 ; 4	49,98 ;	49,95	—	—
1 : 10	5,00 ;	5,00	10,00 ;	10,00
1 : 20	5,00 ;	5,00	—	—

En supposant que la concentration n'est pas modifiée, le titrage, en présence de phénolphtaléine, est exact à 0,1 c. c. près, pour peu que le rapport entre le chlorure de sodium et le carbonate soit de 1,75 : 1 au moins.

Les opérations identiques ont été faites avec une solution normale de sulfure de sodium. Les quantités théoriques sont :

50,04 c. c. HCl N/5, avec la phénolphtaléine, et 100,08 c. c., avec le méthylorange.

Rapport de 1/2 Na^2S : NaCl	HCl N/5 consommé en centimètres cubes			
	Phénolphtaléine		Méthylorange	
1 : 0	50,04 ;	50,02	100,08 ;	100,08
1 : 0,5	50,03 ;	50,04	—	—
1 : 1	50,04 ;	50,04	—	—
1 : 2	50,05 ;	50,05	—	—
1 : 4	50,04 ;	50,02	—	—
1 : 8	50,01 ;	50,00	—	—
1 : 10	5,00 ;	5,00	10,00 ;	10,00
1 : 20	5,00 ;	5,01	—	—

Il en résulte que, du moment que la concentration n'est pas considérablement modifiée, l'addition de soude caustique ou de chlorure de sodium n'exerce pas une influence désavantageuse sur l'exactitude du dosage du carbonate de sodium et du sulfure de sodium.

Les essais antérieurs ayant prouvé que, pour titrer le silicate de sodium, en présence de carbonate et d'hydrate, la méthode au chlorure de baryum fournit des résultats erronés, tandis que la méthode à la phénolphtaléine donne des résultats exacts, on a examiné un mélange, d'après les deux méthodes en question. Et ce nouvel essai a pleinement confirmé l'inexactitude de la première méthode, et l'exactitude de la seconde.

Revenons maintenant de nouveau à la méthode analytique pour la soude brute. Il faut faire encore les remarques suivantes.

Pour déterminer le carbonate de sodium, par titrage de l'alcalinité totale, avec l'acide chlorhydrique et le méthylorange, il ne suffit pas de défalquer de l'acide total la quantité d'acide correspondant à l'hydroxyde, au sulfure et au silicate. Il faut encore défalquer la moitié de la quantité d'acide normal correspondant au sulfite, car on sait que le méthylorange produit, dans les solutions de Na^2SO^3, une coloration jaune, qui ne vire au rouge, sous l'influence d'un acide, que lorsque tout le Na^2SO^3 a été transformé en $NaHSO^3$.

En ce qui concerne le dosage du sulfure et du sulfite, on doit donner la préférence à la méthode à l'acétate de zinc sur la méthode de Lestelle, qui est plutôt destinée à de très petites quantités de Na^2S. Cette dernière méthode est indiquée par Kircher, d'après la description qu'en a faite Lunge, au point de vue de la soude Leblanc.

La méthode à l'acétate de zinc consiste à déterminer d'abord tout le $Na^2S + Na^2SO^3$, au moyen d'acide acétique et de solution N/10 d'iode. Dans une autre prise d'essai, on précipite le sulfure de sodium, au moyen de solution ammoniacale de zinc (on additionne l'acétate de zinc de NaOH en quantité telle que le précipité qui se forme, soit redissous), et on détermine dans le filtrat, le sulfite de sodium, au moyen d'acide acétique et de solution N/10 d'iode.

Cette méthode est très rapide et en nécessite pas l'emploi d'une liqueur normale spéciale, comme c'est le cas avec la méthode de Lestelle, qui a recours à une solution ammoniacale d'argent. En ce qui concerne l'exactitude des résultats obtenus, les deux méthodes sont de même valeur.

Nous allons indiquer maintenant la marche analytique pour la soude brute, marche basée sur les essais décrits.

Analyse de la soude brute

On dissout 50 grammes de substance pulvérisée (représentant l'échantillon moyen), en l'agitant avec environ 500 centimètres cubes d'eau à 45°, privée d'air et d'acide carbonique. On étend à 1 litre.

1. *Matières insolubles.* — Ce dosage ne présente rien de particulier, et on opère comme pour la soude Leblanc.

2. *Alcalinité.* — 20 centimètres cubes = 1 gramme de substance sont titrés à l'acide chlorhydrique normal, d'abord en présence de phénolphtaléine, ensuite en présence de méthylorange. Il va sans dire que toute l'opération doit être faite à froid. La liqueur, incolore au début, d'un jaune très faible, au moment du virage de la phénolphtaléine, devient d'un jaune plus intense, présentant un trouble laiteux dû au soufre mis en liberté, à mesure qu'on ajoute de nouvelles portions d'acide. Mais le virage du méthylorange est néanmoins très net et facile à saisir.

3. $Na^2S + Na^2SO^3$. — On étend 20 centimètres cubes = 1 gramme de substance à 200 centimètres cubes, au moyen d'eau privée d'air, on acidifie par l'acide acétique et titre rapidement à l'iode N/10, en présence d'empois d'amidon comme indicateur. Pour trouver Na^2S, il faut défalquer la quantité déterminée en 4.

4. Na^2SO^3. — Dans 100 centimètres cubes de solution, on précipite le sulfure de sodium par une solution ammoniacale de zinc, on remplit à 250 centimètres cubes et jette sur un filtre sec. 50 centimètres cubes de filtrat = 1 gramme de substance sont acidifiés par l'acide acétique et titrés à l'iode N/10, en présence d'empois d'amidon comme indicateur. Cette opération permet d'évaluer la quantité d'iode correspondant au sulfure de sodium.

5. Na^2SiO^3. — On évapore à sec 20 centimètres cubes de solution, en présence d'acide chlorhydrique, et on détermine la silice de la manière ordinaire. 1 partie en poids de silice = 2,033 p. en poids de Na^2SiO^3. On ajoute l'acide chlorhydrique, autant que possible à l'abri de l'air, pour qu'on puisse doser exactement le sulfate de sodium dans le filtrat ; on évite ainsi l'oxydation de H^2S et de SO^2.

6. Na^2SO^4. — Le filtrat chlorhydrique, provenant de l'opération précédente, est précipité par le chlorure de baryum. Le dosage du sulfate de sodium ne donne des résultats exacts, que lorsqu'on a eu soin d'éviter, pendant l'addition d'acide (Dosage 5), l'oxydation du sulfure et du sulfite. En présence de quantités un peu fortes d'hyposulfite également, ce dosage ne fournit pas des résultats exacts, mais ce fait n'a aucune importance, au point de vue de l'analyse de la soude brute des fabriques de cellulose, parce que la soude brute fraîche ne peut contenir d'hyposulfite.

L'exemple suivant est destiné à montrer la manière d'interpréter les résultats obtenus.

1. *Matières insolubles*

a. 10,0039 gr. de substance donnent . . . . 1,0836 gr. de résidu
b. 10,0000 » » » . . . . 1,0805 » »

Poids du résidu calciné :

a. 1,0000 gr. d'où . . . . 0,0836 gr. de charbon
b. 0,9904 » . . . . 0,0901 » »

2. *Alcalinité* en centimètres cubes de HCl N/5

Avec la phénolphtaléine . . . . 49,39 ; 49,33 Moyenne 49,36
» le méthylorange . . . . . 76,74 ; 76,74 » 76,74

3. $Na^2S + Na^2SO^3$

40,23 c. c. I N/10 / 40,27 » » } Moyenne. . . . . 40,25 c. c. I N/10

4. Na^2SO^3

0,40 c. c. I N/10 / 0,40 » » } Moyenne. . . . . 0,40 c. c. I N/10

5. Na^2SiO^3

0,0699 gr. SiO^2 / 0,0701 » } Moyenne. . . . . 0,0700 gr. SiO^2

6. Na^2SO^4

0,0536 gr. $BaSO^4$ / 0,0534 » » } Moyenne. . . . . 0,0535 gr. $BaSO^4$

CALCUL

1 centimètre cube HCl N/5 = 0,0106 gr. Na^2CO^3 et 0,0080 gr. NaOH
1 centimètre cube I N/10 = 0,0039 gr. Na^2S et 0,0063 gr. Na^2SO^3
1 gramme SiO^2 = 2,028 gr. Na^2SiO^3
1 gramme Na^2SiO^3 = 81,63 c. c. HCl N/10
1 gramme $BaSO^4$ = 0,6089 gr. Na^2SO^4

HCl N/5 + méthylorange = 76,74 c. c. = $Na^2CO^3 + NaOH + Na^2SiO^3 + Na^2S + 1/2\ Na^2SO^3$
HCl N/10 + phénolphtaléine = 49,36 c.c. = $NaOH + Na^2SiO^3 + 1/2\ Na^2S + 1/2\ Na^2CO^3$
76,74 — 0,10 (pour 1/2 Na^2SO^3) — 49,36 = 27,28 c. c. HCl N/5
2 × 27,28 = 54,56 c. c. HCl N/8 = $Na^2S + Na^2CO^3$
40,25 c. c. I N/10 = $Na^2S + Na^2SO^3$
40,25 — 0,40 = 39,85 c. c. I N/10 = Na^2S
0,40 c. c. I N/10 = Na^2SO^3

$$54{,}56 - \frac{39{,}85}{2} = 34{,}64 \text{ c. c. HCl N/5} = Na^2CO^3$$

49,36 — 27,28 = 22,08 HCl N/5 = $NaOH + Na^2SiO^3$

1 gramme de soude fondue renferme donc :

$Na^2CO^3 = 34,64 \times 0,0106 = 0,3672$ gr.
$Na^2SiO^3 = 0,0700 \times 2,028 = 0,1420$ gr. (= 11,59 c. c. HCl N/5)
$NaOH = (22,08 \times 11,59) \times 0,008 = 0,0839$ gr.
$Sa^2S = 39,85 \times 0,0039 = 0,1554$ gr.
$Na^2S^2O^3 = 0,40 \times 0,0063 = 0,0025$ gr.
$Na^2SO^4 = 0,535 \times 0,6089 = 0,0326$ gr.
Matières insolubles = Résidu : 10 = 0,1081 gr. (dont charbon = 0,0086 gr.)

En analysant cette même soude fondue par la méthode de Kirchner, on trouve des résultats tout à fait inexacts, pour le carbonate de sodium et l'hydrate. Ceci provient de ce qu'on admet erronément que le silicate se transforme intégralement en carbonate, par addition de chlorure de baryum.

Voici, à titre de comparaison, les résultats obtenus par la méthode décrite et par la méthode de Kirchner.

	Méthode exacte °/₀	Méthode de Kirchner °/₀
Na^2CO^3	36,72	31,76
Na^2SiO^3	14,20	14,20
NaOH	8,39	12,24
Na^2S	15,54	15,54
Na^2SO^3	0,25	0,25
Na^2SO^4	3,26	3,26
Matières insolubles	10,82	10,82

Sur le dosage de la formaldéhyde.

Par **M. A. G. Craig.**

(*The Journal of the American Chemical Society*, vol. 23, p. 638.)

Les méthodes de dosage de la formaldéhyde peuvent être divisées, au point de vue des réactions sur lesquelles elles sont basées, en trois groupes, savoir :

Groupe I. — Méthodes basésss sur une réaction spécifique.
Groupe II. Méthodes basées sur la formation de produits d'addition, avec élimination d'eau.
Groupe III. — Méthodes basées sur une oxydation ou une réduction.

Le groupe I renferme :

a) La méthode à l'ammoniaque (1).

$$6\,CH^2O + 4\,AzH^3 = (CH^2)^6Az^4 + 6\,H^2O$$

b) La méthode au cyanure de potassium (2).

$$KCAz + CH^2O = Az \equiv C - \overset{H^2}{\overset{\|}{C}} - O - O - K$$

c) La méthode aux alcalis fixes (3).

$$NaOH + 2\,CH^2O = NaOOCH + CH^2O$$

Le groupe II comprend :

a) La méthode à l'hydroxylamine (4).

$$AzH^2OH.\,HCl + CH^2O = CH^2AzOH + HCl + H^2O$$

b) La méthode à l'aniline (5).

$$C^6H^5AzH^2 + CH^2O = C^6H^5AzCH^2 + H^2O$$

Le précipité est pesé

c) Même méthode que ci-dessus, avec cette différence que l'excès est évalué par voie titrimétrique (6).

Le groupe III est composé de :

a) La méthode au nitrate d'argent ammoniacal (7). Elle est basée sur la réduction, à l'état d'argent métallique, d'une solution de nitrate d'argent, chauffée en présence d'ammoniaque et de formaldéhyde.

b) La méthode au nitrate d'argent acide (8).

$$KClO^3 + AgAzO^3 + 3\,CH^2O = 3\,CHOOH + AgCl + KAzO^3$$

(1) L. Legler. — *Ber. d. Chem. Ges.*, 16, 1333. — (2) G. Romiju. — *Zeitsch. anal. Chem.*, 36, 18.
(3) Legler. — *Ber. d. Chem Ges.*, 16, 1333. — (4) Brochet et Cambier. — *Compt rend.*, 120, 449.
(5) Trillat. — *Bul. Soc. Chim.* [3], 9, 305. — (6) Klar. — *Pharm. Ztg.*, 40, 611.
(7) Orchard. — *Analyst.*, 22, 4. — (8) Grützner. — *Arch. Pharm.*, 234, 634.

c) La méthode à l'iode (1).

$$CH^2O + 2I + 2NaOH = 2NaI + CHOOH + H^2O$$

d) La méthode au permanganate de potassium alcalin (2).
e) Une autre méthode au permanganate (3).
f) La méthode au bichromate (4).
g) La méthode à l'eau oxygénée (5).

$$CH^2O + H^2O^2 + NaOH = NaOOCH + 2H^2O$$

Une étude approfondie de ces différentes méthodes et des commentaires auxquels elles ont donné naissance, a montré qu'il n'a pas été fait usage d'un type déterminé pour s'assurer de l'exactitude de ces méthodes. On s'est contenté de regarder comme exacts les résultats les plus élevés ou bien la moyenne de plusieurs résultats.

On a préparé, par évaporation, un échantillon de trioxyméthylène, et on a fait des essais de titrage au permanganate de potassium et à l'acide oxalique. Le terme de titrage a été net, et les essais ont prouvé que la formaldéhyde a été complètement détruite.

Voici quel a été le procédé le plus avantageux. Environ 0.5 gr. de trioxyméthylène, 25 centimètres cubes d'acide sulfurique (1 : 1) et 40 centimètres cubes de permanganate de potassium à 1 °/₀ ont été introduits dans une bouteille de 280 centimètres cubes bouchée à l'émeri. La bouteille et son contenu ont été alors chauffés à 80°C., pendant 15 minutes. La solution a été ensuite décolorée par l'acide oxalique et titrée, jusqu'à apparition de la teinte rose.

Les résultats obtenus ont été 96,4 et 96,0 °/₀.

Un essai a été fait en plaçant, dans un tube scellé, avec de l'eau, une certaine quantité de substance et chauffant. La solution a été complète en une demi-heure, à 100°C. Les résultats du titrage n'ont pas été satisfaisants. Pour s'assurer si la substance employée était pure, une certaine quantité en a été sublimée dans un tube à combustion hermétiquement fermé, relié, d'un côté, à un tube à boule, de l'autre côté, à un condensateur La pression n'était pas très forte Le sublimé, recueilli dans et autour du condensateur, était constitué en partie par une fine poudre blanche, en partie par une masse compacte. Il y avait, en outre, un résidu goudronneux brun. Une partie du sublimé a été chauffé avec de l'eau, en tube scellé, opération qui a été faite tous les jours, pendant une semaine, sans que le sublimé fût entré en solution.

Il a été essayé de titrer le sublimé, mais il a fallu le chauffer à 95°, pendant une heure, pour le dissoudre, et les résultats obtenus — 108,6 et 106,2 °/₀ — ont prouvé que le permanganate a été réduit par la chaleur.

La méthode de Grützner a été étudiée alors. Voici en quoi consiste cette méthode. Dans un flacon bouché à l'émeri, on place 5 centimètres cubes de solution contenant environ 0,15 gr. de formaldéhyde, environ 1 gramme de chlorate de potassium, 50 centimètres cubes de nitrate d'argent décinormal et 1 centimètre cube d'acide nitrique. On chauffe, le flacon étant fermé, au bain-marie, en agitant fréquemment. La réaction est complète, au bout d'une demi-heure ; on le constate aisément à ce que la solution, surnageant le chlorure d'argent, devient claire. L'excès de nitrate peut être déterminé par voie titrimétrique ou bien le chlorure d'argent est pesé.

Il a été fait usage de trioxyméthylène E. Merck, desséchée à l'étuve à vapeur, et divers essais ont été faits, en vue de voir quelle est la meilleure forme à donner au flacon, quelle est l'influence du temps, de la température, de la lumière, etc. En chauffant, à l'abri de la lumière, d'abord à 80°C., ensuite, pendant une demi-heure, entre 80 et 90°, filtrant rapidement et desséchant à 200°, jusqu'à constance de poids, on a obtenu du chlorure d'argent parfaitement blanc, mais les résultats de vingt dosages oscillaient entre 91 et 120 °/₀, sans qu'il fût possible de trouver une explication suffisante de ce fait. Il s'en suit donc que la méthode de Grützner est tout à fait inexacte.

Dans la méthode de Blank et Finkenbeiner, on traite 1 gramme de trioxyméthylène ou 2 centimètres cubes de formaldéhyde par 25 centimètres cubes de lessive de soude bi-normale. On ajoute alors avec précaution 50 centimètres cubes d'eau oxygénée à 2,3-3°/₀, on abandonne au repos, pendant 2-3 minutes, et on titre à l'acide sulfurique, en présence de tournesol comme indicateur.

L'eau oxygénée du commerce étant acide, on la neutralise ou bien on détermine son acidité. Le trioxyméthylène se dissout facilement dans la solution, par addition d'eau oxygénée. Il a été constaté que le repos doit être prolongé pendant 10 minutes, avant d'opérer le titrage. Voici les résultats obtenus.

	Unités °/₀
Repos de 10 minutes, à froid	92,2
Chauffage modéré pendant 10 minutes	91,4
Dessiccation à 85°, pendant 15 minutes, action d'un courant faible de gaz	95,8
Chauffage à 85°, pendant 1 heure, action d'un courant faible de gaz pendant 10 minutes	96,9
Action d'un courant de gaz, à froid, pendant 7 heures	96,4
Chauffage à 85°, action d'un courantde gaz pendant 15 minutes, repos sur du chlorure de calcium, pendant 5 jours	97,5

(1) G Romijn. — *Zeitsch. anal Chem.*, 36, 18. — (2) Smith. — *Analyst.*, 21, 148.
(3) Jones. — *Amer. Chem. J.*, 17, 539. — (4) Nicloux. — *Bul. Soc. Chim.*, [3], 17, 839.
(5) Blank et Finkenbeiner. — *Ber. d. Chem. Ges.*, 31, 2979.

Ces résultats prouvent que le trioxyméthylène contenait de l'eau, dont il était impossible de le débarrasser, dans un espace de temps limité. La substance elle-même est presque aussi volatile que l'eau, et ce n'est qu'en l'abandonnant, pendant longtemps, sous le dessiccateur qu'on peut, semble-t-il, la dessécher entièrement. Ceci explique les différences constatées ici et ailleurs.

La méthode de Legler consiste à additionner la formaldéhyde d'un excès suffisant d'ammoniaque normale, d'abandonner au repos, le flacon étant hermétiquement fermé, et de titrer en retour, en présence de tournesol, qui est neutre vis-à-vis de l'héxaméthylène-tétramine.

Suivant G. Lösekaun (1), l'amine est monobasique vis-à-vis du méthylorange et doit être titrée au rouge. Il a été décidé d'avoir recours à cet indicateur, pour éliminer l'erreur due à la présence d'anhydride carbonique.

W. Eschweiler (2) prétend qu'on ne peut obtenir des résultats exacts qu'en abandonnant au repos, pendant cinq jours, ou bien en faisant bouillir, pendant une heure. Carl E. Smith (3) admet qu'il n'est nécessaire d'abandonner que pendant 15 minutes.

G. L. Taylor (4) recommande d'abandonner pendant 12 heures, et L. F. Kebler (5) dit que le repos doit être de six heures au moins.

Il a été décidé de faire bouillir, pendant une heure. Des essais faits sur le même échantillon ont prouvé qu'il est indifférent d'abandonner, pendant dix-huit heures, à 16°, ou de chauffer, pendant une heure, à 100°. Les résultats obtenus ont été respectivement de 93,1 et de 93,5 %. Les opérations ont été faites dans des fioles de 2-4 onces de capacité et munies de bouchons en caoutchouc.

Il a été essayé, à plusieurs reprises, de dessécher le trioxyméthylène, mais il n'a pas été possible d'obtenir 100 %.

Un échantillon de formaldéhyde a été titré, en présence de méthylorange, après avoir été chauffé à ébullition pendant une heure, dans une fiole de deux onces. Les résultats obtenus ont été de 37,34 ; 37,44 et 37,35 %. Avec ce même échantillon, la méthode de Blank et Finkenbeiner fournit 37,30 %.

Les deux méthodes en question donnent donc des résultats concordants.

La principale difficulté de la méthode de Legler est due à la volatilité de l'ammoniaque normale. Carl E. Smith (6) recommande de remplacer l'ammoniaque normale par le chlorure d'ammonium dont on met en liberté l'ammoniaque au moyen de soude normale.

Dans le mode opératoire suivant, on évite cette cause d'erreur. On prépare une solution normale d'acide sulfurique et une solution ammoniacale approximativement normale. On verse 25 centimètres cubes de cette dernière dans une série de fioles de 3 onces, dont la moitié est additionnée, en outre, de formaldéhyde à examiner. Après les avoir bien bouchés, on chauffe ces fioles, pendant une heure, au bain-marie bouillant, on laisse refroidir et on titre à l'acide sulfurique normal, en présence de méthylorange, jusqu'à la première apparition d'un changement de teinte. Il convient de considérer comme exacts les résultats les plus forts. C'est ainsi qu'on a obtenu, avec un échantillon de formaldéhyde, les résultats suivants, en unités % : 38,0 — 37,7 — 37,6 — 37,8 — 37,8 — 38,1 ; on n'en a retenu que le premier et le dernier.

Sur le dosage de l'urée dans l'urine

Par **M. J.-H. Long.**

(*The Journal of the American Cheminal Society*, vol. XXIII, p. 63.)

Comme près de 90 unités % d'azote assimilé total sont excrétées du corps humain sous forme d'urée, le dosage exact de ce produit dans l'urine, constitue un des problèmes chimico-physiologiques les plus importants. Le grand nombre de travaux embrassant ce sujet, montre clairement l'importance qu'on y attache et, malgré ces nombreuses publications, le problème est loin d'être résolu d'une manière satisfaisante.

Dans les anciens traités d'analyse des urines, on assigne la première place à la méthode de Liebig au nitrate mercurique ; plus tard, on a donné la préférence à la méthode de Knop et Hüfner, méthode basée sur l'action de l'hypochlorite ou l'hypobromite sur l'urée.

La méthode originale de Liebig donne des résultats trop élevés, par suite de la précipitation de substances autres que l'urée par le nitrate mercurique ; aussi a-t-elle été employée de moins en moins et, à l'heure actuelle, elle est complètement abandonnée. Dans les dernières éditions du Manuel d'analyse des urines de Neubauer et Vogel, revu par Huppert, la méthode de Liebig n'est plus décrite parmi les méthodes quantitatives.

Le chemin parcouru par les procédés à l'hypobromite, comme méthodes scientifiques, est très intéressant. Pendant longtemps, on avait admis que les erreurs en plus et les erreurs en moins se contrebalançaient presque entièrement. Une partie d'urée échappe à la décomposition, suivant la réaction $COAz^2H^4 + 3\,NaOBr = 3\,NaBr + CO^2 + Az^2 + 2\,H^2O$, tandis que, d'un autre côté, un grand nombre d'autres combinaisons azotées abandonnent, sous l'influence du réactif en question, une grande quantité d'azote libre, mais variant d'un cas à un autre. Les modifications de cette méthode générale sont excessivement nombreuses. Dans l'ouvrage mentionné de Neubauer et Vogel, la méthode primitive de Knop-Hüfner n'est indiquée que parmi les méthodes qualitatives.

(1) *Ber. d. chem. Ges.*, 22, 1565. — (2) *Ibid.*, 22, 1929. — (3) *Ann. J. Pharm.*, février 1898. (4) *Ibid.*, avril 1898. — (5) *Ibid.*, septembre 1898. — (6) *Ann. J. Pharm.*, février 1898.

Les procédés actuellement employés ne peuvent prétendre à une exactitude rigoureuse, et ils ne se prêtent guère lorsqu'il s'agit d'analyser rapidement un grand nombre d'urines à la fois. Il est possible que, dans des conditions spéciales, la méthode au mercure puisse être employée, et l'objet de ce travail est de rechercher s'il y a moyen d'y introduire certaines corrections.

Les principales sources d'erreurs dans le dosage de l'urée par la solution titrée de nitrate mercurique sont les suivants :

a) Les chlorures en présence retardent la réaction, mais comme ce facteur est connu depuis longtemps et qu'il peut être facilement corrigé, il n'en sera pas question ici.

b) L'ammoniaque que contiennent toutes les urines normales, même les urines fraîches, se combine aussi au mercure et empêche alors la précipitation, aussi longtemps qu'il n'y a pas un certain excès de réactif.

c) L'acide urique, dont la quantité atteint 800 milligrammes ou plus dans l'urine de 24 heures, se combine au nitrate mercurique. Il est vrai cependant que l'action de la combinaison formée est relativement faible.

d) La créatinine, le produit azoté le plus abondant que renferme l'urine, après l'urée, forme, avec le nitrate mercurique, plusieurs combinaisons cristallines. Leur composition varie, suivant que le réactif mercurique est plus ou moins concentré, mais l'erreur due à leur présence est toujours assez grande.

e) Plusieurs autres combinaisons azotées contenues, en petite quantité, dans l'urine, se combinent également au nitrate mercurique, mais l'erreur qu'elles déterminent est très faible et négligeable.

J'ai essayé de préciser l'action de ces facteurs défavorables, et je vais aborder la description d'un certain nombre d'essais faits dans ce but.

Ammoniaque. — L'urine normale fraîche renferme environ 600 milligrammes d'ammoniaque par 1 000 centimètres cubes. Dans l'urine ayant été abandonnée au repos, cette quantité augmente rapidement, par suite de la décomposition de l'urée. Pour déterminer l'influence qu'exerce cette petite quantité d'ammoniaque sur le dosage de l'urée, des essais ont été faits avec des solutions ne contenant que de l'ammoniaque, sous forme de nitrate, et des solutions renfermant de l'ammoniaque et de l'urée.

Expérience I. — Il a été fait usage d'une solution contenant 2.5 gr. de nitrate d'ammonium pur par 500 centimètres cubes ; cette quantité correspond à 1,06 gr. d'ammoniaque par litre. 20 centimètres cubes de solution ont été additionnés de solution titrée de nitrate mercurique. Il n'y avait point formation d'un précipité, mais, en même temps, on ne constatait aucune réaction, en mettant une goutte de liquide en contact avec une pâte formée de bicarbonate de sodium et d'eau. Il a été trouvé qu'il faut environ 2,5 cc. de solution titrée ordinaire de nitrate mercurique avant d'avoir une réaction nette, indiquant la présence d'un excès de mercure. Le résultat n'a pas été modifié, en neutralisant la liqueur par le carbonate de sodium.

Expérience II. — Il a été fait usage ici d'une solution plus faible, 0,6 gr. d'ammoniaque par litre. Les résultats ont été à peu près identiques à ceux obtenus dans l'expérience précédente, si ce n'est que le volume de solution mercurique consommé a été relativement un peu plus fort. Comme le terme de la titration n'est nullement aussi net que dans le cas d'urée pure, on dépasse facilement ce point. En moyenne, 20 milligrammes d'ammoniaque = 2,5 cc. de solution mercurique. Cette quantité correspond à : 17 AzH^3 = 2,12 cc de solution mercurique ; 17 AzH^3 = 164 milligrammes HgO ; 1 molécule AzH^3 = 0,75 mol. HgO ou bien 4 AzH^3 = 3 HgO approximativement.

Expérience III. — Les solutions examinées renfermaient de l'urée et de l'ammoniaque. La solution d'urée contenait 2 grammes d'urée par 100 centimètres cubes. Il a été constaté que les mélanges composés de 10 centimètres cubes de solution d'urée et 10 centimètres cubes de solution d'ammoniaque (expérience I) nécessitent 21,6 cc. de solution mercurique, au lieu de 20 centimètres cubes. L'ammoniaque exerce donc ici une influence plus marquée que dans les expériences précédentes. Mais, comme il a été dit déjà, la réaction n'est pas aussi nette qu'en absence d'ammoniaque, ce qui fait qu'on est toujours obligé d'ajouter un léger excès de nitrate mercurique, pour pouvoir saisir le terme du titrage. Ce terme semble aussi être influencé un peu par la température.

La présence de 10 milligrammes d'ammoniaque dans 20 centimètres cubes de mélange augmente de 1,6 cc. le volume de solution mercurique consommé. Ceci correspond à peu près à 1 centimètre cube de solution mercurique par 6 milligrammes d'ammoniaque, tandis que Feder admet que 10 milligrammes d'ammoniaque exigent 2.6 cc. de solution mercurique.

Acide urique. — L'urine renferme, en moyenne, 650 milligrammes d'acide urique par litre. Pour les essais, il a été fait usage d'une solution de 250 milligrammes d'acide urique pur dans 250 centimètres cubes d'eau, et il a été constaté que l'acide urique exerce la même influence sur la solution mercurique, qu'il soit seul ou accompagnée d'urée. La correction à faire est de 0,15 cc. de solution mercurique par 10 centimètres cubes d'urine, volume ordinairement prélevé par le dosage de l'urée.

Créatinine. — L'urine renferme, en moyenne, 1,4 gr. de créatinine par litre. Il a été fait usage d'une solution renfermant 1 gramme de créatinine par 100 centimètres cubes, et il a été constaté que la présence de la créatinine retarde un peu la réaction de l'urée avec le nitrate mercurique. On peut dire, d'une manière générale, que 1 molécule de créatinine se combine à 2 1/2 mol. d'oxyde mercurique.

Les corrections à faire pour les urines normales sont donc :

6	milligr.	d'ammoniaque	dans	20 c. c. (10 c. c. d'urine,	10 c. c. d'eau)	exigent	1,00 c. c.	de solution mercurique
7,5	»	d'acide urique	»	20 c. c. (10 c. c. »	10 c. c. »)	»	0,15 c. c.	» »
14,0	»	de créatinine	»	20 c. c. (10 c. c. »	10 c. c. »)	»	0,85 c. c.	» »
							2,00 c. c.	

Lorsqu'on a recours à la méthode titrimétrique de Liebig, pour doser l'urée, la correction à faire est

de 2 centimètres cubes de solution mercurique, pour peu qu'il s'agisse d'urine fraîche. Mais lorsqu'on a affaire à une urine ancienne, la décomposition ammoniacale est trop avancée pour permettre une correction.

Détermination de la teneur en acide sulfurique concentré et en acide sulfurique fumant

Par **M. le Dr H. Rabe.**

(*Chemiker Zeitung*, vol. XXV, p. 345.)

La méthode que j'ai imaginée repose sur le fait que l'acide sulfurique fumant perd la propriété de former des fumées au contact de l'air, aussitôt que son anhydride sulfurique libre est absorbé par l'eau d'un acide sulfurique à moins de 100 % de H^2SO^4, pour donner naissance à de l'acide sulfurique monohydraté. Ce phénomène peut être représenté par l'équation suivante :

$$aH^2SO^4 + H^2O \quad + \quad bH^2SO^4 + SO^3 \quad = \quad aH^2SO^4 + bH^2SO^4 + H^2SO^4$$

Acide sulfurique concentré — Acide sulfurique fumant — Acide sulfurique monohydraté

Il s'en suit qu'on ne détermine pas, à proprement parler, la teneur en H^2SO^4, mais bien la teneur en H^2O que renferme l'acide sulfurique concentré.

Pour déterminer l'acide sulfurique concentré, on prépare de l'acide sulfurique pur, de même force à peu près que l'acide à examiner ; par exemple, de l'acide à 95 % H^2SO^4, correspondant à 5 % H^2O. A l'aide d'une burette graduée, on le laisse tomber dans un gobelet contenant 25 centimètres cubes d'acide sulfurique fumant, en agitant fréquemment et soufflant dessus — le plus souvent il est inutile de refroidir — jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de fumées. Supposé qu'on ait employé ainsi 24,8 cc. d'acide à 95 % H^2SO^4 (= 5 % H^2O). Si l'acide sulfurique concentré examiné, traité de la même manière, nécessite 30,5 cc. pour produire l'absence de fumées, avec 25 centimètres cubes du même acide sulfurique fumant, il renferme :

$$\frac{24,8 \times 5}{30,5} = 4,07\ \%\ H^2O = 95,93\ \%\ H^2SO^4.$$

D'une manière analogue, on peut déterminer la teneur en anhydride libre d'un acide sulfurique fumant. Il suffit de comparer la manière dont il se comporte vis-à-vis d'un acide sulfurique concentré et d'un acide sulfurique fumant chimiquement pur et titré, ayant à peu près la même teneur. Supposé que 59,4 cc. d'acide sulfurique concentré soient nécessaires pour produire l'absence de fumées dans 25 centimètres cubes d'acide sulfurique fumant à 30 % et qu'il faille 49,8 cc. du même acide concentré pour produire l'absence de fumée dans 25 centimètres cubes d'acide fumant examiné, la teneur en anhydride libre est donnée par la proportion

$$30 : 59,4 = x : 49,8$$

d'où

$$x = 25,15\ \%\ SO^3$$

Ou bien, sachant que 59,4 cc. d'acide sulfurique concentré produisent l'absence de fumées dans un acide sulfurique fumant à 30 %, 1 centimètre cube $\frac{30}{59,4} = 0.505$ % d'anhydride libre. Il suffit donc de multiplier le nombre de centimètres cubes consommés par le facteur 0,505, pour avoir la teneur en anhydride libre, en unités %.

Il va sans dire qu'on peut également déterminer la teneur en anhydride libre, en calculant la quantité d'anhydride de l'acide fumant qui correspond à la teneur en eau de l'acide sulfurique titré et réciproquement ; il suffit, dans ce cas, de connaître le poids spécifique. C'est ainsi qu'on aura, pour le premier exemple cité plus haut : poids spécifique de l'acide à 95 % H^2SO^4(= 5 % H^2O) = 1,839 et celui de l'acide fumant 1,93, d'où

$$24,8 \times 1,839 \times 0,05 = 2,28\,H^2O = 10,133 \text{ gr. } SO^3,$$

ce qui donne pour 25.1,93 = 48,25 gr. d'acide sulfurique fumant 21 % SO^3. Avec le second exemple, on aura, le poids spécifique de l'acide fumant étant de 1,945 et celui de l'acide concentré de 1,841 :

$$25 \times 1,945 \times 0,30 = 14,59\,SO^3 = 3,28 \text{ gr. } H^2O,$$

ce qui donne, pour 59,4 × 1,841 = 109,36 gr. d'acide sulfurique, 3 % H^2O = 97 % H^2SO^4.

Dosage de l'ammoniaque, de l'acide nitrique et de l'acide nitreux dans les eaux naturelles

Par **M. L. W. Winkler.**

(*Chemiker Zeitung*, vol. XXV, p. 586.)

Il y a quelque temps (1), j'avais indiqué des procédés simples et rapides pour doser l'ammoniaque, ainsi que les acides nitriques et nitreux dans les eaux naturelles. J'ai eu l'occasion de perfectionner quelque peu ces procédés et la présente notice a pour but la description des procédés perfectionnés.

Ammoniaque. — Le procédé antérieurement indiqué consiste à additionner 100 centimètres cubes d'eau à examiner, d'une part, et 100 centimètres cubes d'eau distillée exempte d'ammoniaque, d'autre part, de deux-trois gouttes de solution de sel de Seignette et de deux-trois gouttes de réactif de Nessler, préparé comme il a été indiqué dans mon premier mémoire. On ajoute alors à l'eau distillée une solution de chlorure d'ammonium (1 centimètre cube = 0,1 mgr. AzH^3) en quantité telle, que les deux liquides aient la même teinte.

Cette manière d'opérer présente un désavantage, en ce sens que la solution de sel de seignette est peu stable, elle commence à moisir rapidement. Mais en l'additionnant d'une petite quantité de réactif de Nessler, on parvient à la conserver indéfiniment. On prépare donc la solution de la manière suivante. On dissout 50 grammes de sel de Seignette cristallisé dans 100 centimètres cubes d'eau tiède, on filtre et ajoute au filtrat 5 centimètres cubes de réactif de Nessler. On conserve la solution à l'abri de la lumière. Comme le sel de Seignette du commerce renferme presque toujours de l'ammoniaque, la solution est colorée en jaune, au début ; mais après un repos de deux-trois jours, elle devient incolore, en laissant déposer, il est vrai, un précipité jaune. On serait tenté de croire qu'il est préférable de conserver les deux réactifs mélangés (volumes égaux). Mais, déjà après un repos d'un jour, ce mélange commence à abandonner de l'iodure mercureux cristallisé, sous forme de paillettes jaune d'or, ressemblant à l'iodure de plomb et dont le nombre va constamment en augmentant. Le réactif ainsi modifié ne se prête plus au dosage de l'ammoniaque, par comparaison de teintes, parce qu'il détermine non seulement une coloration, mais encore un trouble.

Ce qu'il y a de mieux à faire, c'est de mélanger les deux réactifs au moment de s'en servir. On emploie 5 centimètres cubes de mélange pour chaque essai. Lorsqu'il y a lieu de filtrer la solution de sel de Seignette additionnée de réactif de Nessler, ou le réactif de Nessler lui-même, on aura recours à un petit tampon d'ouate, comprimé dans un entonnoir en verre. Il faut rejeter les premières portions de liqueur filtrée.

Les 100 centimètres cubes d'eau à examiner sont additionnés de 5 centimètres cubes de réactif mélangé, et cela goutte à goutte, de peur qu'il ne se produise, en présence d'ammoniaque, une coloration jaune citron, et non la coloration jaune brunâtre caractéristique. Dans ce cas, le dosage de l'ammoniaque, par comparaison de teintes, est impossible à effectuer. Comme liqueur type, l'eau naturelle pure se prête mieux que l'eau distillée, parce qu'il est plus difficile de préparer de l'eau distillée exempte d'ammoniaque que de trouver une eau naturelle complètement privée d'ammoniaque. L'eau distillée des laboratoires et des pharmacies est souvent ammoniacale ; ce n'est qu'exceptionnellement que cette ammoniaque provient de l'air, le plus souvent sa présence est due à l'activité de bactéries produisant de l'ammoniaque.

Acide nitrique. — Le procédé antérieurement décrit est le suivant : Dans deux petites fioles de 50 centimètres cubes de capacité, on verse, d'une part, 10 centimètres cubes d'eau à examiner et, d'autre part, 10 centimètres cubes d'eau distillée. On ajoute alors, à chaque portion, 1 centimètre cube de solution de sulfate de brucine à 2 $^0/_0$ et 20 centimètres cubes d'acide sulfurique concentré. On traite alors l'eau distillée, chauffée, par une solution de nitrate de potassium (1 centimètre cube = 0,1 mgr. Az^2O^5), en quantité telle, que les deux liquides aient la même teinte.

Ce procédé peut être simplifié en ce sens, qu'au lieu d'avoir recours, pour la comparaison des teintes, à de petits ballons ordinaires, on emploie de petites fioles cylindriques, à long col, de 50 centimètres cubes environ de capacité et faite au moyen d'un tube à parois minces, d'environ 3 centimètres de diamètre.

Lorsqu'on n'opère pas assez rapidement, le liquide type se refroidit, de sorte que la teinte rouge, produite par la solution de nitrate ne se transforme que lentement en une teinte jaune. Dans ce cas, il faut chauffer le liquide pendant quelque temps, à feu nu.

La solution sulfurique de brucine ne se conserve pas longtemps ; au bout de quelques jours, elle devient brune. Mais il n'est nullement nécessaire d'en préparer une grande quantité ; il suffit d'additionner les 10 centimètres cubes d'eau à examiner et d'eau distillée d'une pincée (2-3 centigrammes) de brucine pure et de une-deux gouttes d'acide sulfurique concentré ; le restant d'acide sera ajouté lorsque toute la brucine est entrée en solution.

La détermination réussit le mieux lorsque la quantité d'acide nitrique contenu dans l'eau naturelle oscille entre 1 et 10 milligrammes. Quand on n'a acucune idée sur la teneur en acide nitrique, il faut faire l'essai préliminaire suivant. Dans une petite éprouvette, on mélange 1 centimètre cube d'eau suspecte avec 2 centimètres cubes d'acide sulfurique concentré, on laisse refroidir complètement et ajoute 1-2 centimètres cubes de solution de sulfate ferreux. Si la teinte produite est très foncée, il y a lieu de diluer l'eau.

(1) *Moniteur Scientifique*, 1900, p. 30.

La présence de matières organiques n'exerce pas une influence quelque peu prononcée sur le dosage de l'acide nitrique par le procédé décrit.

Acide nitreux. — Voici le procédé antérieurement décrit. On verse 100 centimètres cubes d'eau à examiner dans un ballon de 200 centimètres cubes, et on y ajoute 20 centimètres cubes d'acide chlorhydrique à 10 % et 2-3 centimètres cubes d'empois d'amidon. On traite alors pour 5 grammes d'hydrocarbonate de potassium (ajouté par portions de 1 gramme à la fois) et un petit cristal d'iodure de potassium.

L'iode ainsi mis en liberté est déterminé au moyen d'une solution d'hyposulfite de sodium, dont chaque centimètre cube équivaut à 0,1 mgr. Az^2O^3.

Les nouveaux essais ont montré que l'hydrocarbonate de potassium peut être ajouté en une fois, pourvu qu'il ne soit pas en cristaux trop petits. On ajoute l'iodure de potassium (0,1-0,2 gr.) après une minute, et on titre l'iode mis en liberté, après 5 minutes.

On a déjà décrit bien des procédés pour conserver l'empois d'amidon. A mon avis, il est préférable de n'y ajouter aucun produit, parce que toute addition accélère la décomposition hydrolytique de l'amidon. Il suffit d'empêcher par stérilisation, la décomposition provoquée par des microorganismes. Dans ce but, on fait bouillir 1 gramme (mais pas plus !) d'amidon avec 500 centimètres cubes d'eau, on abandonne pendant 24 heures et filtre la portion claire. La solution filtrée est versée dans de petites fioles de pharmacie (50 centimètres cubes) qui, bouchées avec un tampon d'ouate, sont chauffées à 100°, pendant une demi-heure.

Méthodes d'analyse des engrais artificiels

Par **M. le Dr F. Kretschmer.**

(*Zeitschrift für angewandte Chemie*, vol. XIV, 1136.)

Je suis d'avis qu'il n'est pas inutile de décrire l'état actuel des méthodes d'analyse des engrais artificiels, et je commencerai par le dosage de l'azote, sous ces différentes formes.

L'azote nitrique est dosé par réduction, en solution aqueuse, au moyen de lessive de soude et d'aluminium en feuilles, et distillation, en recevant le distillat dans l'acide sulfurique titré. On dissout 10 grammes de salpêtre dans 1 litre. 50 centimètres cubes de solution — 0,5 gr. de substance sont étendus à 200 centimètres cubes, additionnés de 20 centimètres cubes de lessive de soude et de 3 grammes d'aluminium. On abandonne au repos, pendant 24 heures, et on soumet à la distillation, en recevant l'ammoniaque mise en liberté dans l'acide sulfurique titré. Par titrage en retour à la soude caustique, en présence de méthylorange comme indicateur, on trouve la quantité d'ammoniaque absorbée, et partant la quantité d'azote nitrique en présence.

Pour doser l'azote ammoniacal, on prélève 0,5 gr. de sulfate d'ammonium ou 1 gramme d'engrais mixte. La solution est additionnée de 20 centimètres cubes d'eau et d'une quantité suffisante (3-4 grammes) de magnésie calcinée, et l'ammoniaque, chassée par distillation, est reçue dans l'acide sulfurique titré. On continue comme pour l'azote nitrique.

L'azote organique, à l'état soluble aussi bien qu'à l'état insoluble, est déterminé par la méthode Kjeldahl-Wilfarth.

On désagrège 1 gramme de substance au moyen d'acide sulfurique concentré et de mercure ; on précipite le mercure par le sulfure de potassium, on ajoute de la lessive de soude et on chasse l'ammoniaque formée par distillation, etc.

Lorsqu'il s'agit de guano et d'autres engrais, substances qui renferment une petite quantité d'azote nitrique, on remplace l'acide sulfurique par l'acide sulfurique phéniqué.

L'appareil distillatoire utilisé pour le dosage de l'ammoniaque consiste en un tube de verre de 2 centimètres environ de diamètre, dont l'extrémité, plongeant dans l'acide sulfurique titré, est recourbé. Ce tube est relié au ballon distillatoire au moyen d'un tube à boule, qui empêche l'entraînement du liquide alcalin. Il est vrai que l'acide sulfurique titré entre en ébullition, vers la fin de l'opération, mais, lorsque la distillation est bien conduite, il n'y a aucune perte à craindre.

Pour mesurer l'acide sulfurique titré, on se sert avec avantage d'une pipette spéciale, dite pipette revolver, cubant 25 centimètres cubes.

L'acide sulfurique titré est préparé en mélangeant 1 000 grammes d'acide sulfurique concentré avec 50 litres d'eau, et la soude titrée renferme 275 centimètres cubes NaOH de 30-32° Bé dans 10 litres d'eau. L'indicateur employé est le méthylorange, parce que cette matière colorante est neutre vis-à-vis de l'acide carbonique que renferme la lessive de soude.

Je passe maintenant au dosage de l'acide phosphorique. Cet acide doit être dosé, au point de vue de trois états différents : acide phosphorique soluble dans l'eau, acide phosphorique total et, dans le cas de scories Thomas, acide phosphorique soluble dans l'acide citrique à 2 %.

Dosage de l'acide phosphorique soluble dans l'eau, dans les superphosphates et le guano désagrégé

On agite, à l'agitateur mécanique, pendant une demi-heure, 20 grammes de substance avec 800 centimètres cubes d'eau, dans un flacon de 1 litre de Stohmann. On remplit alors au trait de jauge, mélange bien et filtre. 50 centimètres cubes de filtrat = 1 gramme de substance sont additionnés de 50 centimètres cubes de solution de Maercker et de 20 centimètres cubes de mixture magnésienne. On précipite le phosphate ammoniaco-magnésien à l'agitateur. Après que ce précipité s'est déposé, on le recueille sur un filtre, on le calcine et le pèse sous forme de pyrophosphate de magnésium.

On prépare la solution de Maercker en étendant à 10 litres, au moyen d'ammoniaque à 10 %, 2 litres d'acide citrique à 50 %.

La mixture magnésienne renferme, pour 10 litres, 700 grammes de chlorure d'ammonium, 550 grammes de chlorure de magnésium et 2,5 lit. d'ammoniaque à 10 %.

Pour filtrer le précipité de phosphate ammoniaco-magnésien, on se sert avec avantage du creuset de Gooch (en platine).

Lorsqu'on a affaire à des superphosphates doubles, on prélève 50 centimètres cubes de solution = 0,5 gr. de substance qu'on fait bouillir, pendant 10 minutes, avec 10 centimètres cubes d'acide nitrique, pour transformer, le cas échéant, l'acide pyrophosphorique en acide orthophosphorique. On détermine alors l'acide phosphorique soluble dans l'eau par la méthode molybdique ordinaire.

Le dosage de l'acide phosphorique total se fait d'après la méthode molybdique, pour tous les engrais phosphatés, à l'exception des scories Thomas.

Dans ce dernier cas, on pétrit 10 grammes de substance, introduits dans un ballon de 500 centimètres cubes, avec de l'eau, on ajoute 50 centimètres cubes d'acide sulfurique concentré et on chauffe, jusqu'à ce que la scorie Thomas soit désagrégée. On remplit alors au trait de jauge, refroidit, mélange et filtre. 50 centimètres cubes de filtrat sont soumis comme il a été décrit pour le dosage de l'acide phosphorique soluble dans l'eau, à la méthode citrique.

Pour doser l'acide phosphorique soluble dans l'acide citrique à 2 % dans les scories Thomas, on agite, pendant une demi-heure, à l'agitateur mécanique, 5 grammes de substance avec 500 centimètres cubes d'acide citrique à 2 %, en opérant à 17°,5 C. On filtre, et on traite 50 centimètres cubes de liqueur filtrée par 50 centimètres cubes de solution de Kellner-Böttcher. On prépare cette dernière, en dissolvant 1 kilogramme d'acide citrique dans 5 litres d'ammoniaque à 20 % et ajoutant 5 litres de mixture magnésienne.

J'arrive maintenant au dosage de la potasse. On la détermine toujours sous forme de chloroplatinate de potassium. On fait bouillir, pendant une demi-heure, 10 grammes de matière tamisée avec 400 centimètres cubes d'eau, et on y précipite l'acide sulfurique par le chlorure de baryum. On élimine l'excès de précipitant, la chaux et la magnésie, par l'ammoniaque et le carbonate d'ammonium. Après refroidissement, on porte à 1 litre, on mélange et filtre. On évapore à sec, dans une capsule en platine, 100 centimètres cubes de filtrat = 1 gramme de substance, on calcine légèrement, pour chasser les sels ammoniacaux, on reprend le résidu par l'eau chaude et on filtre, en recevant la solution dans une petite capsule en porcelaine. Après addition d'une quantité suffisante de solution de chlorure de platine, on évapore de nouveau à sec, on reprend le résidu par quelques gouttes d'eau, on le met en digestion, pendant un quart d'heure, avec de l'alcool à 90°, et on recueille le précipité dans un creuset de Gooch. Après l'avoir lavé à l'alcool et à l'éther, on dessèche le précipité, pendant 2 heures, et on en détermine le poids qui, multiplié par 19,4, donne la quantité de potasse en unités pour cent.

Je dirai encore quelques mots sur le dosage de la chaux. Lorsque les engrais sont exempts d'acide phosphorique, on précipite la chaux à l'état d'oxalate de calcium et on la pèse sous forme de chaux caustique CaO. En présence d'acide phosphorique, on précipite la chaux par l'acide sulfurique et l'alcool.

Méthode rapide et exacte pour déterminer le poids d'un précipité sans le séparer du liquide dans lequel il a été précipité.

Par **M. R. W. Thatcher.**

(*The Journal of the American chemical Society*, vol. XXIII, p. 644.)

On sait que le poids d'une substance est égal à son poids spécifique multiplié par son volume, et réciproquement le volume d'une substance est égal à son poids divisé par sa densité.

Connaissant le poids b d'un certain volume, constitué par un mélange d'un liquide et d'un solide ou par un précipité, ce poids est évidemment égal à la somme du poids du liquide et du précipité. Si on représente le poids trouvé par a et celui du précipité et du liquide respectivement par x et y, on a :

(1) $$a = x + y.$$

D'autre part, le poids du liquide v est égal à son volume multiplié par sa densité. Son volume est évidemment égal au volume total du mélange, diminué de celui du précipité, et le volume du précipité est égal à son poids divisé par sa densité.

En représentant le volume du précipité par v et celui du liquide par v', et leurs densités respectives par d et d', on aura :

(2) $$y = v'd'$$

(3) $$v' = b - v$$

(4) $$v = \frac{x}{d}$$

En combinant les équations 2, 3 et 4, on aura :

(5) $$y = \left(b - \frac{x}{d}\right)d'$$

et, en substituant cette valeur de y dans l'équation 1, on obtient la formule suivante :

(6)
$$a = x + \left(b - \frac{x}{d}\right)d'$$

ou bien

(7)
$$x = \frac{d(a - bd')}{d - d'}.$$

Dans cette formule, a, le poids total, et b, le volume total, sont connus; d, la densité du précipité, est une constante pour la même substance, et peut être déterminée une fois pour toutes; d', la densité du liquide, peut être facilement déterminée. A l'aide de ces facteurs, on peut calculer la valeur de x, c'est-à-dire le poids du précipité.

On voit donc que, pour déterminer le poids du précipité, sans le séparer du liquide au sein duquel il a pris naissance, il suffit de transvaser le mélange dans un récipient dont le volume exact et le poids sont connus. On pèse ensuite le tout, on prélève une portion de liquide, et on détermine la densité de ce dernier.

Pour déterminer la densité, on peut également avoir recours à la formule 7. En employant un poids connu x du précipité, on peut facilement calculer sa densité d, d'après l'équation

(8)
$$d = \frac{d'x}{bd' + x - a}.$$

Poids spécifique du précipité. — On peut le déterminer une fois pour toutes, pour peu qu'on connaisse la composition du précipité. On se sert d'un picnomètre de Geissler, muni d'un thermomètre et exactement calibré à 20°. Lorsqu'on a affaire à une substance pure, il suffit d'en peser une certaine quantité, de remplir d'eau. à 20°, et de déterminer le poids

Mais lorsque la substance n'est pas pure ou bien lorsque la composition du précipité est modifiée par la dessiccation, on précipite une quantité connue, on détermine le poids du mélange et la densité du liquide.

Application. — La méthode se prête surtout aux précipités dans le lavage où la filtration présente des difficultés.

Voici les densités de quelques précipités.

Chlorure d'argent	5,5370
Sulfate de baryum	4,3098
Oxalate de calcium	2,2463
Phosphomolydate d'ammonium	4,0550
Oxyde cuivreux (précipité d'après la méthode d'Allihn)	5,7007

Méthode rapide pour la détermination volumétrique du molybdène dans l'acier.

Par **M. Francis T. Kopp.**

(*The Journ. of the American Chemical Society*, 1902, p. 185.)

Peser 0,5 gr. d'échantillon dans un creuset en platine d'environ 100 centimètres cubes de capacité, en ajoutant 2 centimètres cubes d'acide sulfurique (poids spécifique 1,58) et 12 centimètres cubes d'eau. Lorsque la dissolution est complète (on peut la faciliter en chauffant) évaporer sur un bec de Bunsen jusqu'à dégagement de fumées blanches, refroidir, ajouter 30 grammes de bisulfate de potasse fondu, élever doucement la température au rouge vif et maintenir à cette température jusqu'à ce que la fusion de prise d'essai soit complète. ce qui demande habituellement de 10 à 15 minutes.

Il faut éviter avec soin pendant l'évaporation et pendant la fusion de l'échantillon que des particules ne soient projetées hors du creuset. Si l'eau était chassée trop rapidement elle causerait des projections ; et si l'on faisait fondre trop vite, le gaz dégagé par le bisulfate de potasse entraînerait des particules ou bien la matière fondue formerait une écume qui déborderait.

Lorsque la fusion est complète, répandre la matière fondue sur toute la surface intérieure du creuset et laisser refroidir.

Placer le creuset une fois froid et la matière fondue dans une capsule n° 5 contenant 500 centimètres cubes d'eau *chaude* et maintenir à une température voisine de l'ébullition jusqu'à dissolution de la matière fondue et jusqu'à ce que la solution soit devenue transparente, rincer ensuite le creuset avec de l'eau que l'on ajoute à la capsule contenant la solution.

Refroidir la solution de manière à l'amener à la température ordinaire, transvaser dans un flacon d'un litre en rinçant la capsule avec de l'eau et ajouter 100 centimètres cubes d'ammoniaque (poids spécifique, 0,90) ; diluer avec de l'eau jusqu'au trait de jauge, transvaser la solution du flacon dans une capsule sèche et réciproquement à plusieurs reprises, pour bien mélanger.

Laisser déposer le précipité et filtrer sur un filtre sec ; prélever 500 centimètres cubes de la solution filtrée, ajouter 40 centimètres cubes d'acide sulfurique (poids spécifique, 1 58), et faire couler à travers un réducteur à zinc, qui consiste en une colonne de zinc longue de quelques pouces et d'un diamètre de 0,5 pouce (réducteur de Jones).

Ajouter 10 centimètres cubes d'acide sulfurique (poids spécifique, 1,38) à la solution réduite et titrer

au moyen d'une solution-type de permanganate de potasse (1 centimètre cube de permanganate de potasse = 0,003053 gr. de fer).

On prend pour un essai à blanc 430 centimètres cubes d'eau, 50 centimètres cubes d'ammoniaque (poids spécifique, 0,90) et on introduit dans le réducteur 40 centimètres cubes d'acide sulfurique (poids spécifique, 1,58) pour corriger l'erreur due aux impuretés du zinc; on ajoute 10 centimètres cubes d'acide sulfurique (poids spécifique, 1,38) et on titre au permanganate (solution-type) en défalquant le nombre de centimètres cubes employés de la quantité (relevée à la lecture) de permanganate employée pour oxyder la solution de trioxyde de molybdène.

Soustraire les résultats obtenus à la lecture pour l'essai à blanc de ceux que donne la lecture pour la solution de trioxyde de molybdène et multiplier par 0,71776 ce qui donnera le molybdène. Le permanganate employé doit avoir une concentration telle que 1 centimètre cube corresponde à 0,003053 gr. de fer. C'est le titre correspondant au facteur ci-dessus. On ne détermine pas la présence du chrome.

Les aciers au tungstène

Lorsque l'échantillon renferme du tungstène, peser 1 gramme de métal dans une capsule n° 1 et dissoudre dans 25 c. c. d'acide nitrique dilué (poids spécifique, 1,20); lorsque l'action violente a cessé, ajouter 10 centimètre cubes d'acide chlorhydrique concentré. Lorsque la dissolution est complète, évaporer à siccité sur une plaque chaude, calciner légèrement pour séparer la silice, redissoudre dans 15 centimètres cubes d'acide chlorhydrique concentré pour précipiter le tungstène à l'état de trioxyde, refroidir, diluer avec de l'eau jusqu'à 100 centimètres cubes, filtrer sur un filtre sec, mesurer 50 centimètres cubes de solution filtrée qui doit être exempte de tungstène, dans une capsule n° 1 et ajouter 10 centimètres cubes d'acide sulfurique (poids spécifique, 1,58).

Evaporer la solution dans la capsule jusqu'à dégagement de fumées blanches, transférer la solution de la capsule dans un creuset en platine, rincer la capsule, évaporer la solution dans le creuset sur un bec Bunsen jusqu'à dégagement de fumées, puis ajouter 30 grammes de bisulfate de potasse (fondu) et opérer comme pour l'acier ordinaire.

Ferromolybdène

Peser 0,5 gr. de l'échantillon dans un creuset en platine (100 centimètres cubes de capacité) et dissoudre avec 15 centimètres cubes d'acide nitrique concentré, quand la dissolution est complète, ajouter 2 centimètres cubes d'acide sulfurique (poids spécifique, 1,58) et évaporer sur un bec Bunsen jusqu'à dégagement de fumées. Il faut, à ce moment, faire grande attention qu'il ne reste plus d'acide nitrique dans le creuset. Ajouter 30 grammes de bisulfate de potasse (fondu) et opérer comme dans le cas de l'acier.

Voici les résultats obtenus par les méthodes ci dessus :

Trois aciers au molybdène ont été préparés au creuset; les additions de molybdène et les analyses sont les suivantes :

Aciers Numéros	Molybdène ajouté %	Molybdène trouvé %
1	5,00	5,040
2	8,00	8,050
3	10,00	10,014

Ces analyses ont été faites en double.

Un ferro-molybdène a été également analysé par MM. Booth, Garrett et Blair, de Philadelphie, M. Mc Creath de Harrisburg et moi-même. M. Whitfield, le chimiste qui a fait l'analyse pour MM. Booth, Garrett et Blair, a employé la méthode au sulfure donnée par Blair dans *Chemical Analysis of Iron*, quatrième édition.

Je ne sais pas quelle méthode M. Mc Creath a employée; je me suis servi de celle indiquée plus haut.

M. M. B. G. et B. %	M. Mc Creath %	Méthode volumétrique %
50,53	50,34	50,45

Un acier au molybdène renfermant du chrome a été analysé par M. Mc Creath et moi avec les résultats suivants : M. Mc Creath, 7,42; méthode volumétrique, 7,81.

On a préparé un acier mixte au molybdène, tungstène et chrome. On avait ajouté à l'acier 3,6 % de molybdène : le molybdène trouvé a été 3,59 %. Toutes mes analyses ont été faites en double.

Sur la détermination de l'acide phosphorique insoluble dans le citrate, par C. D. Harris, (*Journ. Amer. Chem. Soc.*, 1902).

La méthode employée jusqu'à ces derniers temps au laboratoire du Ministère de l'Agriculture de la Caroline du Nord est la suivante :

2 grammes de l'échantillon à analyser ont été épuisés par l'eau pour les débarrasser de l'acide phosphorique soluble dans l'eau. Ensuite, 100 centimètres cubes de solution de citrate d'ammoniaque, rigoureusement neutre, ont été introduits dans un flacon d'Erlenmeyer de 8 onces et chauffés à 65° au bain marie, en maintenant le flacon bouché, mais non hermétiquement, pour empêcher l'évaporation. Quand la solution de citrate du flacon a atteint 65°, le filtre contenant le résidu débarrassé de l'acide phosphorique soluble dans l'eau a été ajouté et le flacon hermétiquement bouché, puis agité jusqu'à ce que le papier à filtrer soit réduit en pulpe. Le flacon a été ensuite remis en place, bouché non hermétiquement dans le bain-marie dont la température a été maintenue de façon à donner exactement 95° dans le flacon de citrate. Le flacon a été agité toutes les 5 minutes.

Exactement une demi-heure après avoir introduit le filtre et le résidu, on a ôté le flacon du bain-marie et filtré le contenu le plus rapidement possible. On a ensuite lavé avec soin le résidu sur le filtre avec de l'eau distillée à 65°. Le filtre et son contenu ont été ensuite restitués au premier flacon d'épuisement ; on a ajouté 40 centimètres cubes d'acide nitrique et 20 centimètres cubes d'acide chlorhydrique en prolongeant l'ébullition de manière à réduire à environ 15 ou 20 centimètres cubes.

La solution a été diluée de façon à former un volume de 200 centimètres cubes. Puis, on a mesuré 40 centimètres cubes correspondant à 0,4 gr. d'engrais qu'on a introduits dans un flacon d'Erlenmeyer de 500 centimètres cubes, ajouté 10 à 12 grammes de nitrate d'ammoniaque et un peu d'eau distillée, neutralisé l'excès d'acide au moyen d'ammoniaque. Une fois le contenu refroidi, 30 centimètres cubes de solution molybdique récemment filtrée ont été ajoutés et le flacon soigneusement bouché avec un bouchon en caoutchouc ordinaire a été placé dans un appareil agitateur de Wagner, actionné par un moteur à air chaud, puis agité pendant 30 minutes. L'appareil agitateur a été maintenu à une vitesse de 45 à 55 tours par minute, cette vitesse ayant été reconnue capable de produire le maximum d'agitation efficace. Le flacon a été ôté de l'appareil agitateur et son contenu filtré, lavé, restitué au flacon agitateur et enfin filtré.

On a reconnu que la méthode de filtrer le contenu du flacon, après avoir chauffé avec la solution de citrate, dans un entonnoir muni d'un papier à filtrer très épais et d'un cône de platine en ayant recours à la pression pour les travaux rapides, ne donnait pas satisfaction à trois points de vue :

1° Le papier à filtrer pouvait crever et rendre ainsi une nouvelle titration nécessaire ;

2° Il était très difficile d'adapter le papier à filtrer à l'entonnoir de manière à empêcher l'air de pénétrer autour des parois et de retarder la filtration ;

3° La méthode est beaucoup trop lente pour les travaux rapides.

En présence de ces difficultés, on a essayé l'entonnoir de Hirsch muni au fond d'un papier à filtrer qui s'y adaptait exactement ; mais on a constaté qu'il était très difficile de bien adapter ce papier à filtrer de manière à empêcher la substance de déborder, ce qui aurait enlevé toute valeur à la détermination.

Cette méthode n'ayant pas donné de résultats satisfaisants, on a essayé ensuite l'entonnoir de Hirsch, garni dans le fond de pulpe de papier à filtrer. On a reconnu que pour empêcher la substance de passer au travers, il était nécessaire d'employer une grande quantité de pulpe et que la filtration était ainsi rendue aussi lente que dans le premier cas.

Cette méthode ayant dû être abandonnée, on a essayé d'un filtre disposé de la manière suivante : prendre un filtre en charbon et placer dans le fond un disque en porcelaine perforé qui puisse s'y adapter hermétiquement ; à ce disque, attacher un petit fil métallique qui dépasse l'extrémité plus petite du filtre en charbon. On ferme ensuite hermétiquement un flacon à pression à l'aide d'un bouchon en caoutchouc et on y fait passer le filtre en charbon On met une couche d'amiante sur le disque du filtre en charbon, et au moyen de la pression, on est arrivé à des résultats absolument satisfaisants.

Par cette méthode, on n'a mis que 30 à 40 minutes pour filtrer et laver le résidu, tandis que l'ancienne méthode demandait de 1 heure 1/2 à 2 heures.

Lorsqu'on a un grand nombre d'échantillons à analyser, non seulement on évitera une grande perte de temps, mais le résidu pourra être épuisé plus complètement.

On a éprouvé aussi quelque difficulté par suite du bouchon en caoutchouc ordinaire employé dans le flacon agitateur et qui se fendait pendant qu'on actionnait l'appareil agitateur, naturellement la solution s'échappait par la fissure du bouchon de caoutchouc.

Pour remédier à cet inconvénient, on a eu recours aux bouchons de caoutchouc antimonié et ceux-ci ont donné toute satisfaction, aucune fuite de liquide n'ayant été constatée depuis.

Dans une autre partie de la méthode, l'exécution sera aussi plus rapide si l'on opère comme suit : au moment d'ajouter la solution molybdique, précipiter l'acide phosphorique, neutraliser l'excès d'acide au moyen d'ammoniaque, puis ajouter 10 ou 12 grammes de nitrate d'ammoniaque ; ajouter aussitôt, si l'on veut, la solution molybdique, car le nitrate d'ammoniaque refroidit suffisamment la solution pour qu'on puisse précipiter sans crainte et il n'est pas nécessaire d'attendre pour refroidir, comme c'est le cas si l'on ajoute le nitrate d'ammoniaque avant que l'excès d'acide soit neutralisé.

La détermination du soufre dans le fer et l'acier, par William A. Noyes et I. Leslie Helmer (*Journal of the American Chemical Society*, 1902, p. 673).

Quoiqu'un grand nombre de méthodes aient été proposées (1) pour la détermination du soufre dans

(1) Voir Bibliographie par Brearley dans *Chemical News*, LXXXII, 281 (1900).

le fer, aucune de celles qu'on emploie couramment n'est absolument satisfaisante. Il n'est pas une seule des méthodes par dégagement qui donne de résultats corrects pour certains fers, à moins que les gaz dégagés ne soient entraînés dans un tube chauffé pour y convertir les composés organiques de soufre en hydrogène sulfuré [1]. La méthode à l'eau régale laisse quelquefois du soufre dans le résidu [2] et la précipitation du sulfate de baryum en présence du fer qu'elle implique ordinairement présente toujours des inconvénients. La méthode que nous proposons obvie à ces difficultés, du moins dans une certaine mesure.

Dissolution. — Nous avons essayé tout d'abord différentes méthodes de dissolution, y compris la dissolution dans l'acide nitrique et dans l'acide chlorhydrique concentrés, ainsi que Blair l'indique dans son « Analyse Chimique du fer » (*Chemical Analysis of Iron*), dans l'acide nitrique concentré avec un peu de chlorate de potasse vers la fin de la dissolution et dans l'acide nitrique dilué avec un peu de bromure de potassium et un excès de chlorate de potassium.

Les deux dernières méthodes ont été finalement adoptées comme étant les plus satisfaisantes.

Traitement par l'eau de brome. — Le brome doit naturellement être exempt de soufre.

Le nôtre a été purifié en mélangeant un peu de carbonate de soude sec et en distillant à l'aide d'une cornue ordinaire. Mettre 200 centimètres cubes d'eau et 8 centimètres cubes de brome dans un flacon et ajouter par portions 5 grammes de fer ou d'acier, en refroidissant après chaque addition.

La dissolution se produit rapidement. Quand elle est terminée, faire bouillir pendant un moment pour chasser le léger excès de brome. Filtrer, laver le résidu, additionner d'un peu de carbonate de soude et calciner le filtre dans un creuset en platine en se servant d'une lampe à alcool ; terminer l'oxydation en ajoutant un peu de nitrate de potasse. Dissoudre le résidu dans l'eau, filtrer, accidifier au moyen d'acide chlorhydrique, ajouter 5 centimètres cubes de solution de chlorure de baryum, laisser en digestion jusqu'à ce que le précipité se dépose facilement et effectuer la détermination selon la méthode ordinaire [3]. Ajouter les 3/5 du poids de sulfate de baryum ainsi obtenu, à celui qu'on a trouvé pour la dissolution principale. Cette solution qui renferme du bromure ferrique, doit être précipitée comme il a été dit plus haut.

On trouve ordinairement plus de soufre dans le résidu par ce procédé que par la dissolution dans l'acide nitrique et le chlorate de potasse, mais elle a l'avantage de permettre de filtrer immédiatement la solution, tandis que la dissolution dans l'acide nitrique obstrue le filtre d'une manière si fâcheuse que l'évaporation à siccité devient nécessaire.

Traitement par l'acide nitrique, le bromure de potassium et le chlorate de potasse. — Mettre dans un flacon 120 centimètres cubes d'acide nitrique dilué (poids spécifique, 120, soit 1 : 2 par volume) et 1 gramme de bromure de potassium. Ajouter par portions 5 grammes de fer mélangé avec 7 grammes de chlorate de potasse en refroidissant légèrement s'il est nécessaire. Quand le fer est dissous, transférer dans une capsule plate en porcelaine et évaporer à siccité de façon à éviter le contact avec les produits de combustion du gaz. Dissoudre le résidu dans l'acide chlorhydrique concentré, diluer, filtrer, traiter le résidu comme précédemment et le filtrat comme il est indiqué ci-dessous.

Précipitation. — Mettre dans un flacon gradué de 500 centimètres cubes 130 centimètres cubes d'ammoniaque et ajouter la solution obtenue par l'une des méthodes ci-dessus (10 %). Diluer de manière à obtenir un volume de 500 centimètres cubes, mélanger avec soin en versant dans une capsule sèche, puis en transvasant dans le flacon plusieurs fois de suite et filtrer sur un filtre sec.

Il faut naturellement que le filtrat soit fortement alcalin. Prendre 300 centimètres cubes du filtrat et évaporer dans un verre large jusqu'à ce qu'il reste un volume de 100 centimètres cubes. Pendant cette évaporation, éviter le contact avec les produits de combustion du gaz d'éclairage. Ajouter une goutte d'acide chlorhydrique dilué (poids spécifique, 1,12) et 10 centimètres cubes de chlorure de baryum, d'acide chlorhydrique dilué (poids spécifique, 1,12) et 10 centimètres cubes de chlorure de baryum, laisser en digestion à chaud jusqu'à ce que le précipité se dépose rapidement après qu'on a agité ; filtrer, calciner et peser selon la méthode ordinaire. Le précipité représente la quantité de soufre contenue dans 3 grammes de fer ou d'acier.

Pour vérifier l'exactitude de la précipitation on a fait sept déterminations avec des solutions renfermant des quantités connues de soufre. Pour les trois premières, on a dissout un acier renfermant peu de soufre dans l'acide chlorhydrique, la solution a été bouillie, filtrée et oxydée pour amener le fer à l'état ferrique au moyen du brome. Deux expériences à blanc, faites sur des quantités de cette solution représentant 5 grammes de fer, ont donné respectivement 0,0001 et 0,0004 gr. de sulfate de baryum.

La quatrième et la cinquième déterminations ont été faites avec une solution obtenue en dissolvant 5 grammes d'acier n° 1 dans l'eau de brome. En négligeant la réaction, on a constaté pour le soufre de cetones une valeur moyenne de 0,027 %.

La sixième et la septième déterminations ont été faites avec 5 grammes de fer n° 1 qui contient, en dehors du résidu, 0,095 % de soufre. Le soufre nécessaire pour ces expériences a été ajouté sous forme de sulfate double de fer et d'ammoniaque.

Les résultats sont donnés en pour cent du fer employé et indiquent le degré d'exactitude auquel on

---

(1) *Journ. of Amer. Chem. Soc.*, 19-891

(2) Blair. — *Idem*, 19-114.

(3) Le Dr C.-B. Dudley qui a bien voulu faire quelques travaux par la méthode au brome, estime qu'il est nécessaire de purifier le sulfate de baryum qui provient du résidu par la fusion avec le carbonate de soude ; il semble que cette question mérite d'être approfondie.

peut arriver dans un travail véritable, en tant que cette exactitude dépende de la méthode de précipitation employée.

Echantillons	Soufre présent	Soufre trouvé
Fer exempt de soufre + $Fe(AzH^4)^2$ $(SO^4)^2$	0,0056	0,0050
Fer exempt de soufre + $Fe(AzH^4)^2$ $(SO^4)^2$	0,012	0,011
Fer exempt de soufre + $Ee(AzH^4)^2$ $(SO^4)^2$	0,016	0,016
Acier n° 1 + $Fe(AzH^4)^2$ $(SO^4)^2$	0,129	0,129
Acier n° 1 + $Fe(AzH^4)^2$ $(SO^4)^2$	0,234	0,211
Fer n° 1 + $Fe(AzH^4)^2$ $(SO^4)^2$	0,490	0,500
Fer n° 1 + $Fe(AzH^4)^2$ $(SO^4)^2$	0,689	0,679

Cette méthode de précipitation présente les avantages suivants : on effectue la précipitation au moyen d'une solution exempte de fer et comme, par l'évaporation et l'addition d'une goutte d'acide chlorhydrique dilué, la solution ammoniacale devient neutre, on arrive à obtenir un degré constant d'acidité.

Les résultats indiquent que, même avec de très petites quantités de soufre, on obtient une précipitation exacte en présence du chlorure ou du bromure d'ammonium.

Pour avoir un échantillon uniforme pour essayer la méthode, on a réduit en poudre fine, dans un lourd moulin en fer, une quantité considérable de tournure de fonte. On a préparé de cette manière les échantillons n°s 1 et 2. Les échantillons 3, 4 et 5 étaient des tournures ordinaires du fer qu'on emploie pour les roues des wagons. Les numéros 6 et 7 étaient des échantillons d'acier.

On a effectué les déterminations avec le numéro 1 d'après la méthode gravimétrique par dégagement de Blair en employant une solution alcaline de plomb pour absorber le sulfure d'hydrogène dégagé et d'après la méthode à l'eau régale de Blair qui consiste à précipiter l'acide sulfurique en présence du fer.

Comme on le verra plus loin, la méthode par dégagement accuse une proportion de soufre inférieure de moitié à celle qui existe véritablement dans le fer.

On ne sait pas exactement si les résultats bas et irréguliers donnés par la méthode à l'eau régale sont dus, à ce qu'on n'arrive pas à obtenir l'oxydation complète du soufre pendant la dissolution ou bien à la précipitation imparfaite du sulfate de baryum dans la solution acide de fer, mais les résultats de la méthode à l'eau régale rapprochés de notre méthode de précipitation donnent lieu de croire que la première explication est la vraie.

Voici les résultats obtenus pour le fer n° 1 :

Méthode par dégagement de Blair	Méthode à l'eau régale de Blair	
0,044	0,084	0,077
0,049	0,080	0,068
0,044	0,088	0,058
0,042	—	—

Les déterminations suivantes ont été faites par différentes méthodes de dissolution suivies de la précipitation du fer au moyen de l'ammoniaque et de la détermination de l'acide sulfurique dans une partie aliquote du filtrat.

Echantillon	100 c. c. H^2O 35 c. c. HCl (1,12) 7 gr. $KClO^3$	$HAzO^3$ concentré avec un peu HCl concentré (Blair)	40 c. c. $HAzO^3$ avec 1/2 gr. $KClO^3$	100 c. c. $HAzO^3$ (1,20) 7 gr. $KClO^3$	200 c. c. H^2O 8 c. c. Br
Fer n° 1	0,105	0,059	0,094	0,075	0,097
» »	0,041	0,074	0,097	0,084	0,095
» »	0,079	0,098	0,089	0,088	0,095
» »	0,077	0,031	0,087	—	—
» »	0,054	—	0,090	—	—

Les résultats indiquent que l'emploi de l'acide nitrique concentré avec addition d'un peu de chlorate de potasse lorsque la dissolution est presque terminée, ou l'emploi du brome et de l'eau donnent les résultats les plus concordants et probablement les plus exacts.

Quand on opère par la première de ces méthodes il se produit un fort dégagement de peroxyde d'azote et la détermination demande un temps considérable.

La dissolution dans l'acide nitrique dilué (poids spécifique, 1,20) au moyen du bromure de potassium et 7 grammes de chlorate de potasse est plus rapide et donne des résultats satisfaisants.

Dans les déterminations suivantes, on a suivi les méthodes qui ont été décrites en détail. Lorsque la teneur en soufre n'était pas demandée, la solution a été versée dans l'ammoniaque sans filtration préalable ; lorsqu'on donnait la teneur en soufre, on a filtré la solution obtenue au moyen du brome et déterminé le soufre du résidu ; puis on a évaporé à siccité la solution obtenue au moyen de l'acide nitrique, dissous le résidu dans l'acide chlorhydrique concentré, dilué, filtré et déterminé le soufre du résidu.

Echantillon	200 centimètres cubes H^2O 8 c. c. Br.		120 centimètres cubes $HAzO^3$ (densité 1,20)	
	Soufre soluble	Soufre total	Soufre soluble	Soufre total
Fer n° 1	0,097	—	0,084	—
» »	0,095	—	0,088	—
» »	0,095	—	0,091	—
» »	0,085	0,106	0,088	—
» »	0,093	0,117	0,093	0,120
» »	—	—	0,083	0,106
» »	—	—	0,099	0,116
» »	—	—	0,095	0,107
» n° 2	0,068	0,091	0,088	0,099
» »	0,070	0,092	0,086	0,095
» n° 3	0,129	0,155	0,157	0,159
» »	0,129	0,148	0,155	0,159
» n° 4	0,113	0,144	0,142	0,149
» »	0,110	0,147	0,141	0,149
» n° 5	0,075	0,095	0,083	0,095
» »	0,077	0,094	0,079	0,089
Acier n° 6	0,026	—	—	—
» »	0,027	—	—	—
» »	0,026	—	—	—
» »	0,029	—	—	—
» n° 7	0,018	0,029	0,019	0,022
» »	0,017	0,025	0,014	0,025

Après dissolution dans le brome et l'eau, le soufre du résidu varie entre 0,015 et 0,037 °/₀ ; la moyenne est 0,023 °/₀.

Le soufre du résidu, après dissolution dans l'acide nitrique, le bromure de potassium et le chlorate de potasse et après évaporation varie entre 0,002 et 0,027 °/₀ ; moyenne, 0,012.

Avec un fer de nature déterminée, on trouvera probablement que la teneur en soufre du résidu est à peu près uniforme, de sorte qu'on pourra précipiter le fer par l'ammoniaque sans filtration préalable et appliquer pour le soufre du résidu une correction constante.

Quand on opère de cette manière, la méthode devient, à notre avis, plus rapide que n'importe quelle méthode gravimétrique actuellement en usage.

L'arsenic dans la houille et le coke, par A. Chapman, (*Analyst*, 1901, 26, 253-256).

L'auteur critique les procédés actuellement en usage pour le dosage de l'arsenic dans la houille et le coke et propose la méthode suivante : 0,5 gr. à 2 grammes de combustible finement divisé sont intimement mélangés avec environ 2 grammes de magnésie pure calcinée et un demi-gramme de carbonate de soude sec dans un creuset profond de platine ou d'argent. Ce creuset est placé dans une position inclinée et chauffé au moyen d'une flamme juste suffisante pour maintenir le fond du creuset à la température du rouge terne ; on remue de temps en temps le contenu à l'aide d'un fil de platine. Au bout d'une heure, l'oxydation sera complète ; on ajoutera alors un demi-gramme de nitrate d'ammoniaque pur et on chauffera plus fortement le creuset pendant 5 minutes Cette dernière opération a pour but d'oxyder les traces de sulfures qui ont pu se produire et qui tendraient, dans la suite, à former du sulfure arsénieux insoluble et de l'enlever ainsi de la sphère d'action pour l'introduire dans l'appareil de Marsh. La masse en poudre est lavée dans une capsule avec de l'acide sulfurique dilué et la solution concentrée ensuite de manière à décomposer le nitrate qui a pu rester après la calcination. La solution est ensuite traitée par la méthode modifiée de Marsh-Berzélius et le *miroir* ainsi obtenu est comparé à la *solution-type*.

Les résultats que nous donnons ci-dessous montreront que cette méthode est exacte pour des quantités d'arsenic plus considérables que celles qu'on rencontre jamais dans le charbon de terre ou dans le coke. Des quantités déterminées de pyrites arsénicales de composition connue ont été mélangées avec du charbon de terre où la proportion d'arsenic en présence était négligeable en comparaison de celle qui avait été ajoutée et le mélange a été traité comme il a été dit plus haut, excepté que l'arsenic a été déterminé par voie gravimétrique à l'état de sulfure.

Arsenic	
Employé grammes	Trouvé grammes
0,0050	0,0042
0,0092	0,0096
0,0096	0,0085
0,0063	0,0055

Le tableau ci-joint donne des chiffres indiquant les proportions d'arsenic présent dans six échantillons de houille et dans six échantillons de coke ainsi que dans la cendre ; la proportion de cire, la teneur en fer et en chaux sont indiquées également.

Echantillon de houille	Arsenic de la houille	Arsenic du coke	Cendre de houille	Arsenic de la cendre calculé sur la houille	Fer de la cendre calculé sur la houille	Chaux de la cendre calculée sur la houille	Alcalinite de la cendre
	Grains par livre	Grains par livre	°/0	Grains par livre	°/0	°/0	
1	1,4	1,7	6,4	0,6	2,27	Trace	Bien nette
2	0,5	0,7	16,2	0,3	1,71	»	Légère
3	0,7	1,0	6,7	0,3	2,62	Néant	Neutre
4	0,7	0,6	2,1	0,6	0,73	»	»
5	0,9	1,1	12,5	0,7	1,96	»	»
6	0,8	0,6	12,2	0,3	3,50	1,8	Très marquée

Il ne paraît pas y avoir de relation bien définie entre la quantité d'arsenic présente dans la houille et celle qui reste dans la cendre après la calcination ; la proportion dépend, à ce qu'il semble, de la composition de la cendre ainsi que la manière dont la calcination a été effectuée. L'auteur estime que l'arsenic de la houille existe presque entièrement comme élément constitutif des pyrites en présence.

Séparation et détermination de petites quantités de potassium dans les mélanges de sels, par F. H. van Leent (*Zeits. anal. Chem.*, 1901, 40 [9], 569-573).

On peut séparer quantitativement le potassium des solutions renfermant beaucoup de sodium, de calcium et de magnésium au moyen du cobalotinitrite de soude (voir *Journ. of Soc. Chem. Ind.*, 1900, 852) ; toutefois, le précipité n'a pas une composition constante, mais peut constituer une phase intermédiaire de la détermination. L'auteur a employé cette méthode pour déterminer le potassium dans de l'eau de mer, prise à Scheveningen à l'heure de la marée. Le poids spécifique de l'échantillon était 1 : 0224 à 15° C. ; le litre renfermait 16,552 Cl, ce qui n'indiquait pas une grande dilution par l'eau de rivière. L'eau filtrée (300 centimètres cubes) a été évaporée jusqu'à ce que le chlorure de sodium ait commencé à se séparer ; puis on l'a filtrée et lavé le résidu où restait le gypse.

Dans une nouvelle portion de 500 centimètres cubes, on a séparé partiellement le calcium et le magnésium au moyen du carbonate de soude, puis acidifié le filtrat avec l'acide acétique.

Le réactif de cobalt contenait 9,58 gr. de chlorure de cobalt cristallisé et 25 centimètres cubes d'acide acétique glacial dans 500 centimètres cubes. La solution de nitrite contenait 90 grammes de nitrite dans 500 centimètres cubes.

Immédiatement avant de s'en servir, des volumes égaux de ces solutions ont été mélangés et 80 à 130 centimètres cubes ajoutés aux liquides préparés comme ci-dessus. Le mélange a été maintenu à 40-30° C. pendant 6 à 7 heures, puis abandonné à lui-même toute la nuit au froid ; le précipité a été lavé plusieurs fois avec le réactif puis avec de l'alcool à 80 °/0 jusqu'à ce qu'on ait obtenu des eaux de lavages incolores. Le filtrat n'a jamais donné de nouveau précipité quand on l'a traité par une nouvelle quantité de réactif.

Le meilleur procédé consiste à peser le potassium dans le précipité séché, sous forme de perchlorate ; à cet effet, on l'a décomposé par l'acide chlorhydrique ; le filtre a été incinéré dans un creuset de platine juste à la chaleur rouge, la cendre extraite par l'eau et l'extrait ajouté au liquide principal qui a été évaporé à siccité, puis évaporé de nouveau avec de l'acide chlorhydrique dilué. De l'eau et 7 à 10 centimètres cubes d'acide perchlorique (18 °/0) ont été ajoutés et le liquide évaporé jusqu'à dégagement de fumées blanches d'acide perchlorique.

Pour constater la disparition de l'acide chlorhydrique, on a converti le chlorure de cobalt bleu en perchlorate rouge. Ce dernier a été doucement réduit en poudre avec de l'alcool à 96 °/0 contenant 0,2 °/0 d'acide perchlorique, la solution des perchlorates de cobalt et de sodium séparée par filtration ; le sel de potassium repris par l'alcool contenant l'acide perchlorique et finalement lavé sur le filtre avec un mélange à parties égales d'alcool et d'éther jusqu'à disparition de réaction acide. Le filtre a été ensuite séché à 120-130° C. jusqu'à constance de poids.

Lorsqu'on a employé la méthode au chlorure de platine, le précipité a été doucement chauffé dans un creuset en platine et le papier réduit en cendres. Pour l'extraction du résidu, on a jugé nécessaire d'ajouter à l'eau un peu de chlorure de sodium qui a empêché l'oxyde de cobalt de traverser le papier à filtrer. Après deux évaporations avec l'acide chlorhydrique, le résidu a été repris par l'eau et précipité par le chlorure de platine.

Le résultat moyen a été 0,3947 gr. K^2O par litre d'eau de mer, soit 2,39 p. K^2O pour 101 parties de Cl, résultat qui peut être comparé avec ceux obtenus par Ehrmann, Dittmar, etc., c'est-à-dire 2,42, 2,57 p pour 100 parties de Cl. Des contre-essais effectués sur un mélange de chlorures de potassium et de sodium et ces chlorures avec le sulfate de magnésie ont donné des résultats satisfaisants.

Essai des solutions de cyanure renfermant du zinc (*Inst. of Min and Metall.*, octobre 1901).

Après avoir brièvement passé en revue les inconvénients des méthodes actuellement en usage pour le dosage des divers éléments agissants qui forment la solution de cyanure employée pour l'extraction de l'or, l'auteur donne un plan et des méthodes d'analyse dont le résumé suivant indique les points essentiels.

1° *Teneur en cyanure.* — A 50 centimètres cubes de la solution on ajoute un excès d'hydrate de sodium et un peu de solution d'iodure de potassium ; après quoi, on titre le liquide au nitrate d'argent jusqu'à ce que l'on obtienne un léger nuage jaune permanent. On néglige le nuage blanc dû au ferrocyanure de zinc qui se produit vers la fin de l'opération. Résultat = T centimètres cubes.

2° *Alcali* (alcali et hydrates de terre alcalins moitié des monocarbonates). — On ajoute à 50 centimètres cubes un excès de ferrocyanure de potassium pour précipiter le zinc, puis on verse 2T centimètres cubes de solution de nitrate d'argent pour précipiter le cyanure ; après quoi, on ajoute de la phénolphaléine et on titre la solution à l'acide nitrique décinormal jusqu'à ce qu'elle devienne incolore Résultat = p centimètres cubes.

3° *Hydrates d'ammoniaque.* — On ajoute un excès de chlorure de baryum à 50 centimètres cubes pour précipiter les sulfates et les carbonates, on verse 2T centimètres cubes de nitrate d'argent et on titre la solution à l'acide nitrique jusqu'à ce qu'elle devienne incolore. Résultat = h centimètres cubes.

4° *Cyanures, chlorures, etc., précipités par le nitrate d'argent.* — 2T centimètres cubes de nitrate d'argent sont ajoutés à 50 centimètres cubes, puis p centimètres cubes d'acide nitrique, un goutte de chromate de potasse et on continue la titration au nitrate d'argent jusqu'à la coloration rouge permanente Cet essai est peu important par lui-même, mais il est nécessaire pour la détermination subséquente du zinc Résultat : (total $AgAzO^3$ ajouté) = N centimètres cubes.

5° *Zinc, moins le ferrocyanure.* — A 50 centimètres cubes on ajoute environ 10 centimètres cubes de soude approximativement décinormal pour précipiter le carbonate de zinc basique et le ferrocyanure de zinc ; puis 2T centimètres cubes de nitrate d'argent et on agite bien le tout. La solution, après avoir été additionnée de phénolphaléine, est rendue incolore au moyen d'acide nitrique décinormal en agitant de temps en temps et, pendant cette opération, le carbonate de zinc basique assume sa composition normale. Il est préférable d'ajouter alors un autre centimètre cube d'acide, d'agiter et de neutraliser de nouveau au moyen de carbonate de soude jusqu'à la teinte rose. Un excès de ferrocyanure de potassium est ajouté pour amener la réaction avec le carbonate de zinc basique, selon l'équation suivante :

$$6[3\,Zn(HO)^2,\ 2\,ZnCO^3] + 20\,K^4FeCy^6 = 5[K^4FeCy^6 3\,Zn^2FeCy^6] + 36\,KHO + 12\,K^2CO^3.$$

On détermine ensuite l'alcalinité au moyen de l'acide nitrique. Résultat = S centimètres cubes.

6° *Teneur en zinc* — On ajoute à 50 centimètres cubes environ 10 centimètres cubes de carbonate de soude et N centimètres cubes de nitrate d'argent en quantité suffisante pour décomposer le ferrocyanure de zinc. Après avoir bien agité, on ajoute de la phénolphaléine et on neutralise la solution comme dans l'essai 5 ; on ajoute ensuite un excès de ferrocyanure de potassium et on dose de nouveau l'alcalinité. Résultat : = Z centimètres cubes.

Pourvu que la solution d'acide nitrique soit décinormale et que le nitrate d'argent renferme 13,05 par litre, voici les facteurs pour les divers résultats :

Teneur en cyanures (dosés comme KCy)	T × 0,02 °/₀
« Alcali » (dosé sous forme de KHO	p × 0,0112 °/₀
Hydrate d'ammoniaque (à l'état de KHO)	h × 0,0112 °/₀
Carbonate d'ammoniaque (à l'état de K^2CO^3)	(p — h) × 0,276 °/₀
Ferrocyanure (à l'état de $K^4FeCy^6 3\,H^2O$)	(Z — s) × 0,0351 °/₀
Zinc	Z × 0,0081 °/₀

Détermination des cyanures et des cyanates en mélanges, par M. E. Victor (*Zeits. anal. Chem.*, 1901, p. 465).

Cette méthode est basée sur le fait que le nitrate d'argent précipite complètement le cyanure et le cyanate en solution neutre, mais seulement le cyanure en présence de l'acide nitrique, le cyanate d'argent étant facilement soluble dans l'acide.

On prépare approximativement une solution de l'échantillon à 10 °/₀ ; on mesure deux portions de 10 centimètres cubes qu'on introduit dans des flacons de 10 centimètres cubes et qu'on additionne chacune d'un excès connu de nitrate d'argent décinormal.

L'une des portions est ensuite diluée jusqu'au trait, filtrée, et l'excès d'argent titré dans 1 partie aliquote du liquide, après acidification par l'acide nitrique au moyen de thiocyanate d'ammonium décinormal en employant l'alun de fer comme indicateur.

On obtient ainsi la teneur totale en cyanure et en cyanate. A l'autre portion, on ajoute 10 centimètres cubes d'acide nitrique dilué, on étend de manière à avoir un volume de 100 centimètres cubes, on filtre et on titre l'excès d'argent comme précédemment. L'argent consommé correspond au cyanure de l'échantillon.

En préparant la solution originale de l'échantillon (à 10 °/₀) il faut décomposer les carbonates solubles, s'il y en a, au moyen d'une addition de nitrate de baryum avant de commencer à opérer comme il est dit plus haut.

L'auteur rappelle les travaux de Feldtmann et Rettel (*Proc. Chem. and Met. Society of S. Africa*, 1894-97, 1, 274) d'après lesquels 1° l'isocyanate seul et non le cyanate normal donne un sel d'argent insoluble et 2° un isocyanate en solution se transforme rapidement en cyanate normal à des températures tout à fait basses (25° C.). Pour ces motifs, ils prétendent que la solution de l'échantillon et la précipitation par le nitrate d'argent doivent être effectuées à une température voisine de 0° C. afin d'éviter une perte d'isocyanate. L'auteur a fait des expériences pour vérifier l'exactitude de ces assertions, et estime qu'une solution d'isocyanate alcalin ne change pas sensiblement en 3 heures, à 25° C.

C'est seulement au bout de 24 heures qu'il s'était produit une diminution d'environ 30 °/₀, la perte était due non à la transformation de l'isocyanate en cyanate normal, mais à la décomposition bien con

nue du sel iso en ammoniaque et en carbonate de potasse. Dans aucun cas, il n'y a nécessité à opérer à des températures aussi basses et partant aussi incommodes.

Détermination du tannin, par M. G. Sesti (*Stag. sperim. agrai. Ital.*, 34, 346-358 ; *Chem. centr.*, 1901, p. 745).

De toutes les matières filtrantes examinées par l'auteur, l'amiante est la seule qui se soit montrée inerte à l'égard du tanin. Dans les déterminations d'acide tannique, il faut autant que possible éviter de filtrer. A la station d'Essais de Palerme on emploie, pour déterminer l'acide tannique, la modification suivante de la méthode de Löwenthal-Macagno : 5 grammes de poudre de sumac sont extraits soit à chaud et à l'eau, puis après refroidissement dilués jusqu'à ce qu'on obtienne un volume de 500 centimètres cubes, soit mis en digestion pendant 48 heures avec 500 centimètres cubes d'eau. On prélève 10 centimètres cubes de solution claire qu'on dilue avec de l'eau de manière à avoir environ 400 centimètres cubes ; on ajoute 10 centimètres cubes d'acide sulfurique dilué et 20 centimètres cubes de solution de carmin d'indigo, puis on titre le tout au permanganate N/20 et à froid.

20 autres centimètres cubes de la solution qui ont été filtrés entre temps, sont précipités au moyen de 10 centimètres cubes de solution ammoniacale de cuivre (22 grammes de $CuSO^4$ dans un litre d'ammoniaque : 1 centimètre cube = 0,014 gr. de tannin), puis étendus de manière à former 200 centimètres cubes, dont on sépare 100 centimètres cubes par filtration.

Ce filtrat est dilué de manière à former 400 centimètres cubes et traité comme précédemment par 10 centimètres cubes d'acide sulfurique dilué et 20 centimètres cubes de solution de carmin d'indigo, et titré au permanganate N/20. La différence entre le nombre de centimètres cubes employés dans les deux titrations multipliée par 2,078 donne la teneur en tannin de l'échantillon.

Séparation du cuivre, du plomb, de l'antimoine et de l'étain dans les alliages. Solubilité du sulfure de cuivre dans les sulfures alcalins, par M. A. Rössing (*Zeits. anal. chem.*, 1902, pp. 1-11).

On emploie le sulfure de sodium jaune ou le sulfure de potassium pour dissoudre l'antimoine et l'étain quand les sulfures précipités des métaux ci-dessus mentionnés peuvent contenir du sulfure d'étain ; l'auteur a trouvé que cette méthode est inexacte, un peu de cuivre étant aussi dissous à l'état de $Na^2Cu^2S^7$.

La même erreur existe aussi pour la séparation par fusion au moyen du carbonate de soude et du soufre, et la conclusion des résultats obtenus par l'auteur est qu'il faut employer le sulfure de sodium incolore pour la séparation des métaux du groupe précipité par l'hydrogène sulfuré lorsque le cuivre est présent. On conseille la méthode suivante : 2 grammes de tournure sont dissous dans la plus petite quantité possible d'eau régale ; la solution est chauffée avec un peu de chlorate de potasse, diluée et additionnée d'acide tartrique, puis de soude caustique jusqu'à ce qu'elle devienne faiblement alcaline.

On effectue la précipitation avec le plus petit excès possible de sulfure de sodium incolore.

Après avoir chauffé et laissé déposer le précipité, on lave celui-ci à l'eau chaude additionnée d'un peu de sulfure de sodium sans le recueillir sur le filtre ; puis on dissout dans l'acide nitrique dilué et très chaud et l'on sépare le cuivre et le plomb de la solution selon la méthode ordinaire.

Le filtrat renfermant l'antimoine et l'étain est chauffé et décoloré au moyen du peroxyde d'hydrogène, et neutralisé approximativement par l'acide chlorhydrique ; on ajoute une solution très chaude de 25 à 30 grammes d'acide oxalique au liquide chaud qu'on fait ensuite bouillir pendant une demi-heure dans un courant d'hydrogène sulfuré en continuant à y envoyer le gaz pendant 5 à 10 minutes après avoir retiré la flamme. Le sulfure d'antimoine précipité qui retient un peu d'étain est filtré et lavé à l'eau chaude, redissous dans la plus petite quantité possible de sulfure de sodium ou de sulfure d'ammonium ; on reprend ensuite par l'acide chlorhydrique, on ajoute 15 à 20 grammes d'acide oxalique et l'on fait passer l'hydrogène sulfuré pendant 15 minutes.

Il faut débarrasser le précipité de sulfure d'antimoine du soufre en lavant à l'alcool, puis avec un mélange d'alcool et de bisulfure de carbone et finalement à l'alcool pur et à l'éther.

Après avoir séché, on enlève le précipité du filtre ; le résidu est dissous dans un peu de sulfure d'ammonium très chaud, évaporé et calciné dans un creuset en porcelaine pesé.

On ajoute alors la masse du précipité et on oxyde à plusieurs reprises à l'aide d'acide nitrique fumant jusqu'à ce que tout le soufre libre soit éliminé.

Le creuset s'adapte dans une ouverture pratiquée dans une plaque d'amiante et il est chauffé graduellement au moyen du chalumeau. L'antimoine est pesé à l'état de Sb^2O^4.

On ajoute un excès d'ammoniaque, de sulfure d'ammonium et d'acide acétique aux filtrats réunis renfermant l'étain, ou bien à une partie aliquote si l'alliage est riche en étain et on pèse sous forme de SnO^2.

La méthode de l'auteur, combinée avec l'adaptation décrite ci-dessus des méthodes de Clarke et de Brunck, a donné les résultats suivants dans quatre analyses d'un métal blanc pour coussinets.

Pb	4,62	4,61	4,63	4,63
Cu	8,18	8,17	8,18	8,19
Sb	10,90	10,86	10,94	10,98
Sn	76,12	76,06	75,90	76,10
	99,82	99,70	99,65	99,99

FERMENTATIONS

Observation de la trempe de l'orge.

Par **M. Luff.**

(Zeitsch. für gesammte Brauwesen, 1901, p. 349.)

L'auteur a pu faire une série d'essais à la malterie de l'Etat, à Weihenstephan. Il y a en malterie trois facteurs à considérer, l'eau, l'air et la température ; on examine d'abord :

Absorption d'eau pendant la trempe. — L'eau est surtout absorbée aux deux extrémités du grain, et spécialement à celle où se trouve l'embryon. Si on coupe transversalement des grains d'orge, après les avoir essuyés au papier buvard, le dosage d'humidité montre que l'extrémité contenant le germe contient plus d'eau. On a trouvé :

Basé du grain	45,2 °/₀ eau
Pointe du grain	41,0 »

Si on coupe en trois morceaux, le milieu et la pointe ont à peu près la même humidité, tandis que la base présente un excès très notable :

Base du grain	47,1 °/₀ eau
Milieu du grain	38,3 »
Pointe »	39,1 »

Enfin, si l'on détache l'embryon d'une part, puis les enveloppes et la couche externe de l'endosperme, laissant comme résidu le centre de l'endosperme, on trouve :

Embryon du grain	47,4 °/₀ eau
Enveloppes couches extérieures	38,2 »
Couches centrales	36,1 »

Il y a donc absorption d'eau, par les deux extrémités et latéralement par la surface externe du grain ; au début, les parties centrales sont moins humides, puis bientôt l'égalité s'établit.

D'après Holzner, l'eau voyage de cellule en cellule dans l'endosperme, et en suivant les parois cellulaires d'un tissu, enveloppant le sillon, ce qui s'étend profondément dans l'endosperme. Les enveloppes du grain, lorsqu'elles ne sont pas endommagées, permettent très peu de pénétration de l'eau, parce que leurs parois cellulaires sont très épaissies et incrustées. Le fait que ces enveloppes se ramollissent par absorption d'eau, n'est pas une contradiction, car l'eau vient de l'intérieur du grain, ayant été absorbée par la base. Les grains qui, comme le blé, n'ont pas d'enveloppes durcies, trempent plus vite que l'orge.

L'eau absorbée par l'orge doit simplement permettre une germination de huit à neuf jours, et la durée pratique de trempe nécessaire varie de 72 à 120 heures.

L'absorption d'eau à la trempe est d'abord très rapide, puis elle devient de plus en plus lente. — Ainsi une orge à 16,5 °/₀ d'eau a donné :

Après 13 heures de trempe.	30,1 °/₀ eau soit.	13,6 °/₀ eau absorbée	
» 36 » »	31,7 » »	5,6 » »	en plus
» 61 » »	39,5 » »	3,8 » »	»
» 84 » »	42,1 » »	2,6 » »	»

Ces nombres sont obtenus en essuyant les grains sur du papier et les séchant 8 heures à l'étuve. On les obtint un peu différents par la méthode indirecte, c'est-à-dire en pesant à différents intervalles un poids connu initial d'orge mise dans la cuve de trempe, et dont on a déterminé la richesse en humidité. Dans l'essai précédent, cette méthode indirecte donne :

Après 13 heures de trempe.	35,6 °/₀ eau au lieu de	30,1 °/₀ directement dosés
» 36 » »	40,9 » » »	35,7 » » »
» 61 » »	44,2 » » »	39,5 » » »
» 84 » »	45,1 » » »	42,1 » » »

L'écart diminue à mesure que la durée de trempe augmente ; cet écart tient à ce que dans la méthode indirecte on pèse aussi l'eau mécaniquement interposée, et que la dose de celle-ci s'abaisse à mesure que les grains gonflent davantage.

La marche de l'absorption d'eau est toute différente, quand on emploie l'appareil de Bernreucker et Kumpfmuller, relié à une bascule : on ne tient, d'ailleurs, aucun compte de l'humidité initiale de

l'orge, laquelle peut beaucoup varier suivant les échantillons. Cet appareil pour l'orge précédente donne :

Après 13 heures de trempe. .	29,7 %	eau au lieu de. .	30,1 directement dosés
» 36 » » . .	41,2 »	» » . .	35,7 » »
» 61 » » . .	49,1 »	» » . .	39,5 » »
» 84 » » . .	51,9 »	» » . .	42,1 » »

On s'étend un peu longuement sur les diverses manières de déterminer l'eau absorbée pour éviter toute confusion. On n'a plus employé uniquement que la détermination directe pour les recherches qui suivent.

Dans un travail antérieur, l'auteur avait étudié la trempe au laboratoire sur de petites quantités d'orge et comparativement aux résultats de la trempe industrielle, il avait indiqué les chiffres suivants comme exemple.

	Pratique	Laboratoire
24 heures de trempe.	35,79	44,20
48 » »	43,79	46,54
72 » »	46,56	46,98
92 » »	47,20	47,81

Ces résultats ne sont pas confirmés dans les expériences actuelles.

On a opéré sur trois espèces d'orges, soit en pratique, soit au laboratoire, l'eau de trempe étant à la même température, si l'humidité a été déterminée par la méthode directe et par l'indirecte.

L'humidité initiale était très peu différente.

I. . . . . 16,5 % II. . . . . . . 16,3 % III. . . . . . 16,5 %

	Durée de trempe	Température	En pratique		Laboratoire	
			Directement	Indirectement	Directement	Indirectement
. . .	13 heures	8° C	30,1	35,6	30,0	35,3
	36 »	»	35,7	40,9	36,6	41,0
	61 »	»	39,5	44,2	40,1	44,1
	84 »	»	42,1	45,1	42,7	45,7
. . .	34 »	11° C	37,3	40,4	36,8	»
	54 »	»	40,1	43,5	39,5	»
	78 »	»	43,2	45,8	42,6	»
III . . .	30 »	10° C	35.1	39,9	35,0	»
	54 »	»	39,6	43,9	39,5	»
	76 »	»	42,7	45,7	42,6	»

Les échantillons étaient pris, en pratique, à la partie supérieure de la cuve; or, on s'est demandé souvent déjà si dans les cuves coniques, la pression ne provoquait pas des différences d'humidité entre les couches.

En réalité, on n'a observé rien de pareil.

	Durée de trempe	Haut	Milieu	Bas
I. . . .	94 heures	42,5	42,5	42,4
II . . .	84 »	42,7	42,0	42,2

Même au début de la trempe, il n'y a aucune différence sensible entre les diverses couches, comme le prouvent les nombres suivants :

	Durée de trempe	Haut	Milieu	Bas
I. . . .	15 heures	30,6	31,1	30,8 %
	37 »	36,6	36,8	36,9 »
	92 »	42,6	42,5	42,4
II . . .	14 »	30,4	29,9	29,8
	84 »	42,7	42,0	42,2

En ce qui concerne l'influence de la profondeur du grain, il n'y a pas à tenir compte de la hauteur d'eau, puisque la pression s'exerce dans tous les sens, il ne reste donc que la pression exercée par les grains ; or, elle est fortement diminuée parce que :

1° Les grains perdent de leur poids dans l'eau ;

2° Le gonflement et l'absorption d'eau diminuent la densité du grain ;

3° La pression est supportée en grande partie par les parois latérales de la cuve de trempe.

Il n'y a donc pas à considérer une absorption d'eau différente pour les diverses couches de la cuve, et les écarts dans la vitesse de germination entre les couches supérieures et inférieures de la cuve de trempe, doivent être bien plutôt attribués à l'aération.

On peut se demander si l'humidité initiale de l'orge n'a pas d'influence sur l'absorption d'eau. On a

opéré sur trois échantillons d'une même orge, amenés à des humidités différentes et on les a introduits dans une même cuve ; l'eau était à 8-9°.

Humidité initiale	12,7 %	15,6 %	18,3 %
Après 17 heures	29,5 »	30,6 »	30,6 »
» 40 »	35,5 »	36,2 »	36,6 »
» 64 »	39,4 »	39,6 »	39,8 »
» 88 »	41,5 »	41,7 »	41,7 »
» 110 »	43,1 »	42,9 »	42,9 »

Cela montre donc qu'il n'y a pas à tenir compte de l'humidité initiale de l'orge pour déterminer la durée de trempe.

Pour l'influence de la dimension du grain, on a opéré sur de l'orge triée en trois lots : grains ayant un diamètre supérieur à 2,7 mm. ; 2e catégorie, grains entre 2,5 et 2,7 mm. ; 3e catégorie, entre 2,2 et 2,5.

Ce mélange des deux premières constituant l'orge premier choix :

	au-dessus de 2,7	de 2,5 à 2,7	de 2,5 à 2,2
Humidité initiale	13,3 %	13 %	13,3 %
Après 16 heures de trempe	29,3 »	29,7 »	30,9 »
» 39 » »	35,2 »	35,8 »	37,1 »
» 62 » »	38,9 »	39.6 »	40,8 »
» 87 » »	41,0 »	41,7 »	43,1 »

On voit donc bien l'utilité du triage, puisque les grains rangés comme deuxième choix absorbent dans le même temps 2 % d'humidité en plus, leur germination ne peut donc pas être aussi régulière.

La pratique connait depuis longtemps le mouillage complémentaire, et l'utilise en décuvant l'orge en couches épaisses. Dans ces conditions, l'orge arrive au germoir avec de l'eau adhérente, c'est-à-dire mouillée, l'expérience prouve que, au bout de un à deux jours, elle sèche à la surface, et alors l'orge pique. Jusque-là, elle a absorbé encore 2 à 3 % d'eau.

	Humidité au décuvage	Humidité après dessication (piquage)	Température du germoir
N° 1	40,5 %	43,0	5°
» 2	42.7 »	44.7	9°
» 3	42,5 »	45,3	11°
» 4	42,3 »	45,2	11°,5
» 5	44,9 »	46,6	15°

On pourrait croire que la température du germoir doit avoir une grande influence sur l'absorption d'eau, puisque la dessiccation des couches est bien plus rapide en germoir chaud. Il semble que cette influence soit très petite, car la température élevée du germoir favorise à la fois le mouillage complémentaire et la dessiccation, il y a là, en quelque sorte, compensation. La hauteur des couches au décuvage n'a non plus aucune importance.

Ainsi, le n° 3 répond à une épaisseur de 60 millimètres, le n° 4 à une hauteur de 25 millimètres.

Influence de l'air pendant la trempe

Balling a déjà montré que le meilleur procédé de trempe est celui où l'orge est alternativement découverte et immergée, il a constaté aussi pendant la trempe un dégagement de gaz carbonique indiquant lan écessité d'oxygène. L'oxygène accélère la germination, ce qui ressort de l'usage de certains appareils de lavage, dans lesquels l'orge arrive déjà piquée au germoir. Il faut savoir gré à Wendrich d'avoir appelé de nouveau l'attention sur le rôle de l'oxygène dans la trempe.

On dit souvent que l'aération accélère l'absorption d'eau à la trempe ; dans l'expérience suivante, on pratiquait une injection d'air dans la cuve :

	Aérée	Non aérée
Humidité initiale	13,3	13,3
Après 15 heures	29,4	29,3
» 38 »	36,3	35,3
» 63 »	38,9	38,6
» 87 »	41,1	41,6

Il n'y a donc aucune différence dans l'absorption d'eau. Mais il faut reconnaître que l'orge aérée avait une apparence beaucoup plus saine.

Influence de la température a la trempe

Cela revient à la température de l'eau de trempe, qui peut varier suivant la provenance de l'eau, la situation du réservoir et des cuves, la saison, etc.

On sait depuis longtemps que la durée de trempe varie en raison inverse de la température de l'eau.

	Température de l'eau de trempe		
	10°	15,5	21°
Humidité initiale	13,1	13,1	13,1 %
Après 16 heures	29,5	32,8	34,2 »
» 40 »	36,4	39,3	42,1 »
» 63 »	39,2	42,7	44,9 »
» 87 »	44,4	44,0	46,7 »
» 112 »	43,3	46,2	48,2 »
» 135 »	44,6	47,1	»
» 183 »	46,3	»	»

Une trempe de 40 heures est donc, à 15°,5, équivalente à une trempe de 63 heures à 10°, et 40 heures à 21°, sont équivalentes à 63 heures pour 15°,5 et à 90 heures pour 10°.

Il faut donc tenir grand compte de la température de l'eau, et cela explique les différences de durée de trempe dans diverses malteries.

Le tableau précédent montre des écarts réguliers pour chaque temps, et, par suite, il peut servir à établir une sorte de barème, pour obtenir l'humidité d'une orge avec diverses températures de l'eau.

Durée de trempe	Températures									
	10°	11°,2	12°,5	13°,7	15°	16°,2	17°,5	18°,7	20°	21°,2
40 heures	36,4	37	37,7	38,3	39,0	39,6	40,2	40,8	41,4	42,1
63 »	39,2	39,9	40,6	41,4	42,1	42,8	43,3	43,8	44,4	44,9
87 »	41,4	41,9	42,5	43,1	43.7	44,3	44,9	45,5	46,1	46,7
112 »	43,3	43,9	44,6	45,2	45,9	46,4	46,8	47,3	47,7	48,2
135 »	44,6	45,1	45,7	46,2	46,8	47,4	»	»	»	»

Il faut, naturellement, aussi tenir compte de l'épaisseur des enveloppes ; mais la température du germoir fait également varier l'humidité et, par suite, la durée de trempe. Comme la quantité d'eau vaporisée est plus forte pour un germoir chaud, il faut aussi pour celui-ci une durée de trempe plus grande.

Les signes physiques d'une trempe suffisante ne sont pas suffisants, puisqu'il faut diminuer la trempe qu'ils indiquent, s'il s'agit de germoirs frais, l'augmenter, au contraire, pour des germoir chauds et ce n'est pas étonnant que la pratique des arrosages se répande de plus en plus.

En étudiant simultanément la température du germoir et la durée de trempe, on peut obtenir le degré d'humidité de l'orge décuvée qui convient le mieux. Ainsi, à Weihenstephan, on a de bons résultats avec :

Température du germoir	Humidité % de l'orge
7,5-8,2	41,5
10	42,0
11,2	42,5
12,5	43
15	44,5

Naturellement, on ne peut garantir que ces chiffres s'appliqueront à toutes les campagnes ; ils peuvent, cependant, être considérés comme toujours approximativement exacts, et dès lors, on pourra déduire la durée de trempe répondant à chaque température de l'eau, en se servant du barème précédent.

Analyse de la levure pressée.

Par **M. Langfurth.**

(*Zeitsch. für angew. Chemie.*)

La communication présente faite au *Verein Deuscher Chemiker* doit être considérée comme préliminaire parce que le point principal qu'elle touche, savoir la détermination de la levure de bière dans la levure pressée, nécessite encore des recherches considérables.

La production de levure pressée, en Allemagne, atteint actuellement 21 000 000 de kilogrammes par 956 usines, mais une grande partie de cette levure est vendue mélangée à une certaine quantité de fécule ; dans quelques cas on ajoute à la levure de grains, soit de la levure de bière, soit même de la levure provenant de l'alcoolisation des mélasses.

Ces mélanges, que le commerce de détail ne peut découvrir, sont de nature à nuire à la bonne renommée des levures saines et ses recherches ont été prescrites par les laboratoires administratifs et par les stations spéciales pour exercer un contrôle plus étroit sur les levures pressées.

La levure de grains est obtenue par deux procédés : procédé viennois, le plus ancien, où la levure-mère est introduite dans le moût acidifié. et où la levure est recueillie à la surface des cuves, puis tamisée, lavée et pressée ; ensuite, procédé moderne — levure aérée — qui donne des rendements en levure beaucoup plus élevés ; la levure aérée fermente plus vite, mais moins longtemps que celle de l'ancienne méthode. Le moût filtré est fortement aéré, puis mis en levain, la fermentation est plus rapide et la levure se dépose au fond des cuves, elle est recueillie après soutirage du liquide, puis lavée et pressée.

La qualité d'une levure pressée est déterminée par son énergie fermentative et par l'énergie du début de la fermentation, c'est à-dire sa force comme levain de boulangerie. Les méthodes de Hayduck, Kusserow, etc., bien connues servent à apprécier l'énergie fermentative.

Mais ces déterminations sont rarement faites sur la levure existant dans le commerce de détail et portent presque uniquement sur des levures fraîches. Or, la levure est un être vivant et il arrive souvent qu'un produit irréprochable à l'usine subit une détérioration rapide.

Il est facile de reconnaître qualitativement la présence de fécule ; pour un dosage quantitatif, la transformation en empois et la saccharification par l'acide chlorhydrique donnent des résultats trop élevés, il faut préférer la saccharification par l'infusion de malt suivant Reinaker.

La recherche la plus difficile est celle de la levure de bière basse, et, d'après mes recherches, on n'est pas encore en état de l'effectuer avec certitude

Un pas important avait été fait par les travaux de A. Bau ; il avait montré que le mélitriose $C^{18}H^{32}O^{16} + 5 H^2O$, est dédoublé par les levures hautes en mélibiose $C^{12}H^{22}O^{11} + 2 H^2O$ et levulose et que le mélitriose résiste à une action ultérieure de la levure haute. Au contraire, les levures basses, après avoir effectué le même dédoublement, agissent sur le mélitriose. elles changent en glucose ce galactose. Par conséquent, les levures basses fermentent totalement le mélitriose, tandis que les levures hautes ne détruisent que 1/3 environ de ce sucre, laissant du mélitriose inaltéré.

Cette observation de Bau avait été utilisée par lui à la recherche et à la détermination du mélitriose, puis inversement, on l'avait appliquée à la caractérisation des levures basses de bière dans la levure pressée de grains, en admettant que cette dernière ne contenait que des levures hautes.

Mais l'expérience a prouvé que cette méthode pouvait se trouver en défaut ; en effet, j'ai constaté qu'une levure de grains recueillie à l'usine même et sans aucune addition de levure étrangère fermentait totalement le mélitriose en 24 heures J'ai alors appliqué cette méthode à de la levure fabriquée d'après l'ancien procédé Viennois à de la levure aérée, à la levure introduite à l'usine comme levain, enfin à de la levure de bière. On a employé le procédé suivant : dans des ballons jaugés de 50 centimètres cubes, on introduit 25 centimètres cubes d'une solution de mélitriose à 1 °/₀, puis 2 grammes de levure et le ballon fermé par un tampon de fermentation a été abandonné 24 heures à 30°. On a fait passer alors un courant d'air sec et on a déterminé la perte de poids qui répondait à l'acide carbonique dégagé par la fermentation.

Le liquide additionné d'un peu de tannin, d'acétate de plomb et d'alun est complété à 50 centimètres cubes, filtré et polarisé au tube de 200 millimètres ; enfin, on détermine le pouvoir réducteur par la liqueur de Fehling. On fait la même opération sur deux autres ballons laissés respectivement 48 et 72 heures à 30°.

On a répété ces essais sur diverses générations du levain, sur un nouveau levain, enfin, sur quatre levures pressées provenant d'importantes fabriques de l'Allemagne du Nord.

La solution de mélitriose polarisait 6,4, l'appareil Ventzke-Soleil.

Les poids de gaz carbonique dégagés ont été très variables au bout de 24 heures, on avait66 milligrammes pour la levure du procédé Viennois ; de 50 à 93 milligrammes pour divers échantillons de levure aérée de la même usine ; de 55 à 87 milligrammes pour le levain venant de Dresde ; enfin. de 47 à 82 milligrammes pour d'autres levures aérées, et de 97 à 161 milligrammes pour la levure de bière.

La quantité de gaz carbonique dégagée dépend donc de l'âge et de l'énergie de la levure employée et ne peut être utilisée comme caractère analytique.

Il n'en est pas de même pour la polarisation et le pouvoir réducteur. La levure aérée de l'usine étudiée, le levain de Dresde et la levure de bière ont fermenté totalement le mélitriose en 24 heures, sauf dans trois cas. Au bout de 48 heures, on a toujours trouvé une réduction nulle au Fehling.

Dans la première quinzaine, où la température était la plus élevée, la polarisation était nulle aussi au bout de 72 heures de fermentation à la température ordinaire, tandis que dans la seconde quinzaine, le levain et la levure aérée donnaient des polarisations de 0,1 à 3°,8.

La levure viennoise de la même usine donnait, dans les mêmes conditions, une polarisation de + 3° après 48 heures à l'étuve et de + 3°,1 après 72 heures à la température ordinaire. Les levures aérées d'autres usines indiquaient, après 24 heures, de 1 à 4°,2 et, après 48 heures, de 0 à 2°,6.

Aucune des levures expérimentées ne se comporte donc comme une levure haute pure, et comme les essais ont été faits sur des échantillons sûrement exempts de levure de brasserie, on peut en conclure que la méthode de Bau n'est pas applicable aux levures industrielles pour y déceler la levure de bière.

Il serait donc intéressant de pousser plus avant ces recherches et de déterminer, en particulier, si la levure de grains, et spécialement la levure aérée, se compose uniquement de levure haute ou si elle est mélangée, ce qui est probable, de levure basse. Si ces levures ne comprennent que de la levure haute l'action invertissante sur le mélitriose devrait être attribuée à des bactéries. et on pourrait la supprimer par une addition de fluorure d'ammonium ou d'un antiseptique convenable en convenant d'une durée et d'une température d'essais fixes.

ACADÉMIE DES SCIENCES

Séance du 7 juillet. — M. le Président annonce à l'Académie la perte douloureuse qu'elle vient d'éprouver dans le personne de M. Faye, membre de la section d'astronomie. La séance est levée en signe de deuil après la lecture de la correspondance et l'élection qui doit avoir lieu.

— Sur la relation de l'intensité du courant voltaïque et la manifestation du début électrolytique. Note de M. Berthelot.

— Propriétés d'une certaine anomalie pouvant remplacer les anomalies déjà connues dans le calcul des perturbations des petites planètes. Note de M Callandreau.

— Sur le développement des fonctions analytiques en série de polynomes. Note de M. Painlevé.

— Traitement local des localisations du rhumatisme. Note de M Bouchard.

Ce traitement consiste dans l'injection, dans le lieu affecté de rhumatisme, d'une solution de salicylate de sodium. L'action est rapide et l'amélioration et la guérison suivent de près l'injection du médicament.

— M. Bouvier est nommé membre de la section d'anatomie et de zoologie en remplacement de M. Filhol, décédé, par 39 suffrages contres 8 accordés à M. Houssay, 4 à M. Henneguy et 1 à M. R. Blanchard.

— Sur un groupe nouveau, d'ordre fini, linéaire à quatre variables. Note de M. Autonne.

— Sur l'électrolyse de l'azotate d'argent. Note de M. Leduc.

On dit généralement qu'un bain de nitrate d'argent, primitivement neutre par exemple, devient de plus en plus acide à mesure qu'on en poursuit l'électrolyse, avec anode soluble, bien entendu. MM. Rodger et Watson trouvent, au contraire, que l'acidité du bain diminue par l'usage. La contradiction n'est qu'apparente. Le résultat dépend des conditions, c'est du moins ce que prouve l'expérience.

— Sur l'action de la self-induction dans la partie ultra-violette des spectres d'étincelles. Note de M. Eugène Neculcea.

— Nouvelles recherches sur les courants ouverts. Note de M. V. Crémieu

— Sur la nature du cohéreur. Note de M. Femji.

— Action dissociante des diverses régions du spectre sur la matière. Note de M. Gustave Le Bon.

La conclusion de cette note est que, sous des influences fort diverses, les atomes de la matière peuvent subir une dissociation profonde et donner naissance à des effluves possédant des propriétés fort différentes de celles des corps d'où ils émanent.

— La lumière noire et les phénomènes actino-électriques. Note de M. Gustave Le Bon.

— Sur l'hydratation de l'oxyde de zinc. Note de M. de Forcrand.

L'oxyde anhydre préparé à 125°, et qui est vraisemblablement le moins condensé, se transforme en hydrate cristallisé normal $Zn(OH)^2$ en dégageant + 2,19 cal., à partir de H^2O liquide C'est le seul résultat qui paraisse avoir une signification précise. L'oxyde anhydre condensé, préparé au rouge vif, donne un certain nombre d'hydrates de condensation différente. La valeur moyenne qui correspond à 1 molécule d'eau fixée serait comprise entre 4,5 et 5 cal. Les plus hydratés parmi ces derniers hydrates perdent de l'eau peu à peu, lorsqu'on les chauffe, en s'éthérifiant et en donnant des acides métazinciques de plus en plus polymérisés. La condensation de $nZn(OH)^2$ et sa transformation en $(ZnO, H^2O)^n$ dégage environ $n \times 3{,}80$ cal.

— Propriétés oxydantes d'un pyranol. Note de M. R. Fosse.

De même que les sels de pyranoxonium possèdent des propriétés oxydantes, ainsi que cela a été démontré, de même le dinaphtopyranol jouit d'un certain pouvoir oxydant.

— Condensation du nitrométhane avec les aldéhydes aromatiques. Note de MM. Bouveault et Wahl.

La méthode de Thiele qui consiste à condenser, au moyen de la potasse alcoolique, le nitrométhane avec les aldéhydes aromatiques pour obtenir des nitrostyrolènes donne de mauvais rendements. On arrive à de bien meilleurs résultats en substituant le méthylate de sodium à la potasse alcoolique.

De cette manière on a préparé les produits de condensation du nitrométhane avec les aldéhydes anisique, pipéronylique, o-nitrobenzoïque et le furfurol.

— De l'action des sels diazoïques sur la desmotroposantonine et l'acide desmotroposantoneux. Note de MM. E. Wedekind et Schmidt.

L'acide santonique se combine aux diazoïques mais la combinaison est instable et difficile à purifier. Si l'on substitue à l'acide santonique un autre isomère de la santonine, la desmotroposantonine, qui est une forme énolique de la santonine, on obtient facilement des combinaisons avec les sels diazoïques. Le produit de réduction de la desmotroposantonine qui ne possède plus de chaîne lactonique se combine aux sels diazoïques et produit des dérivés beaucoup plus solubles dans les alcalis caustiques.

Les composés obtenus avec la desmotroposantonine et la p-toluidine, l'o-nitraniline, la p-nitraniline, l'acide p-amino-benzoïque, l'acide sulfanilique et la tolidine, sont tous bien cristallisés et fondent au-dessus de 260°. Ceux préparés avec l'acide desmotroposantoneux fondent 50° environ plus bas que les précédents.

— Sur une nouvelle preuve de la résistance cellulaire des saccharomyces, et sur une nouvelle application de cette propriété à l'industrie de la distillerie Note de M. Henri Alliot.

Pour éviter certaine phase de l'opération du dénitrage des mélasses de distillerie l'auteur propose de préparer des cultures pures d'un ferment acclimaté à tous les antiseptiques contenus dans les moûts

de mélasse industriels. Il suffit de recueillir toutes les vapeurs chassées par le dénitrage et d'ajouter à une culture d'une race de levure de vin très vigoureuse des doses progressives du liquide nauséabond recueilli.

— Sur les principes actifs du venin du crapaud commun (Bufo-vulgaris). Note de MM. Phisalix et Bertrand.

Le venin de crapaud doit son activité à la présence de deux principes : la bufotaline de nature résinoïde soluble dans l'alcool et peu soluble dans l'eau et la bufoténine très soluble dans ces deux dissolvants. La bufotaline arrête le cœur en systole et la bufoténine provoque la paralysie.

— Sur la nature de la bufonine. Note de M Gabriel Bertrand.

La bufonine tirée par M Faust du venin de crapaud commun n'est pas un principe immédiat nouveau, c'est tout simplement de la cholestérine ordinaire lévogyre souillée par diverses impuretés, parmi lesquelles un peu de bufotaline.

— Influence de l'acide sulfocyanique sur la végétation de l'Aspergillus Niger. Note de M. Fernbach.

La présence du sulfocyanate d'ammoniaque ne gêne pas d'une manière sensible le développement du mycélium et ne se traduit que par une utilisation un peu moins bonne du sucre qui reste d'ailleurs à peu près la même pour les diverses doses de sulfocyanate étudiées. Le seul fait remarquable est l'arrêt de la fructification qui ne commence à apparaître que lorsque le liquide ne donne plus la réaction du sulfocyanate.

— De l'influence de la choline sur les sécrétions glandulaires. Note de M. A. Desgrez.

Ce que l'on peut conclure de cette note c'est que la choline n'est pas un déchet au sens absolu du mot et ne peut être considérée comme inutile à l'organisme qui la produit ou qui la reçoit.

— Disparition des éthers dans le sang *in vitro*. Note de MM. Doyon et Morel.

Dans cette note les auteurs maintiennent leurs conclusions sur la non existence de la lipase et attribuent la saponification des matières grasses dans le sang à un cause autre que l'action de la lipase.

— Inhibition produite par voie d'interférence sur la rétine. Note de M. Auguste Charpentier.

— Sur l'autorégulation par l'acide carbonique du fonctionnement énergétique des organismes. Note de M. Raphaël Dubois.

L'auteur arrive à cette conclusion. « Il est temps de cesser de considérer CO^2 comme un simple déchet inutile sinon nuisible. » Pour lui l'acide carbonique est le contrepoids de l'oxygène qui provoque sa formation dans le bioprotéon. Dans les organismes, il sert à empêcher les dégagements exagérés du potentiel, de même qu'il est employé communément à combattre les incendies, par un mécanisme qui n'est pas identique dans les deux cas.

— Influence de la température sur le développement parthénogénétique. Note de M. C. Viguier

— Sur l'évolution des formations bronchiales chez le lézard et l'orvet. Note de MM. Prenant et Saint Rémy.

— Contribution à l'étude anatomique du Rhabdopleura Normani (Allm.) Note de MM. Conte et Vaney.

— Sur la cause des colorations changeantes des téguments. Note de M. Mandoul.

— Sur un nouveau procédé pour la destruction de la pyrale et d'autres insectes nuisibles. Note de MM. Vermorel et Gastine.

Ce procédé consiste à détruire les pyrales par l'action d'une températures de 48°-50° C. au moyen d'un appareil de chauffage à la vapeur destiné à cet usage.

— Sur la présence de l'étage aptien dans le sud est de l'Afrique. Note de M. W. Kilian.

— Sur l'éruption volcanique du 8 mai à la Martinique. Note de M. Thierry.

Séance du 15 juillet. — Sur la structure et l'histoire de l'écorce lunaire : observations suggérées par le cinquième et le sixième fascicule de l'atlas photographique de la lune, publié par l'Observatoire de Paris, par MM. Lœwy et Puiseux.

— Préparation et propriété d'un siliciure de vanadium. Note de MM. Moissan et Holt.

En chauffant pendant 4 à 5 minutes dans un four électrique avec un courant de 600 ampères et 50 volts un mélange d oxyde vanadique avec un peu plus de cinq fois son poids de silicium pur et cristallisé, on obtient un siliciure de vanadium répondant à la formule VSi^2. Ce corps possède une grande stabilité, il est en prismes brillants ayant une densité de 4,42 et rayant le verre.

— Sur la coccidie trouvée dans le sein de la *Rana Esculenta* et sur l'infection générale qu'elle produit. Note de MM. Laveran et Mesnil.

— Hydrogénation directe de carbures acétyléniques par la méthode de contact. Note de MM. Sabatier et Sanderens.

Le nickel réduit transforme facilement en présence de l'hydrogène l'heptène α (œnanthylidène) en heptane normal. Le cuivre réagit moins rapidement, il fournit d'abord l'heptène α bouillant à 97-99°, puis de l'heptane normal. il y aussi formation de dihéptène et même de triheptène.

Le phénylacétylène chauffé avec du nickel réduit en présence d'un courant d'hydrogène fournit de l'éthylcyclohéxane accompagné d'une petite quantité de méthylcyclohexane. Avec le cuivre réduit il y a formation de métastyrolène, d'éthylbenzène, d'un peu de toluène et enfin de diphénylbutane dont le rendement peut atteindre la moitié Cette réaction peut être considérée comme une méthode avantageuse de préparation de ce carbure.

— Rapport sur des expériences faites à l'observatoire de Montsouris, relatives à la composition de l'air atmosphérique, par M. Ad. Carnot.

D'après certaines expériences faites sur l'air de Montsouris et de la périphérie de Paris, il existerait un produit carboné donnant naissance à de l'acide carbonique même après que l'air a été dépouillé de ce gaz par son passage à travers des solutions alcalines. La Commission a constaté la réalité du fait et a conclu à la continuation des expériences en vue d'une explication complète du phénomène signalé.

Le tir des fusées parallèles. Note de M. E. Vidal.

— Application de la méthode des moyennes arithmétiques aux surfaces de Riémoux. Note de M.A. Korn.

— Sur la formation des gouttes liquides et la loi de de Tate. Note de MM. Leduc et Sacerdotes.

La loi de Tate, qui dit que le poids des gouttes d'un même liquide qui s'écoulent à l'extrémité d'un tube est proportionnel au rayon de l'orifice de ce tube (supposé circulaire) s'applique sensiblement pour les diamètres moyens, compris entre 0,5 cm. et 1,5 cm. mais elle est de moins en moins vraie à mesure qu'on s'écarte de ces limites.

— Sur les accords binaires. Note de M. A. Guillemin.

— Sur une nouvelle vapeur organique de l'air atmosphérique. Note de M. H. Henriet.

Cette nouvelle vapeur, dont il a été question plus haut, ne serait pas autre chose qu'une la formiamide substituée mais la constitution de ce corps n'est pas encore déterminée d'une façon définitive et exige encore quelques recherches.

— Sur les propriétés et la constitution des peroxydes de zinc. Note de M. de Forerand.

L'étude thermique des quatre peroxydes de zinc décrits précédemment (*C. R.*, t. CXXXIV, p. 601), permet de considérer ces composés soit comme des véritables peroxydes plus ou moins hydratés $ZnO^n + mH^2O$, soit comme des produits d'addition formés par l'eau oxygéné, soit avec le protoxyde anhydre soit avec les divers protoxydes hydratés. Cette seconde hypothèse paraît la plus probable pour plusieurs raisons : 1° Aucun de ces oxydes ne contient moins de molécules d'eau que d'atomes d'oxygène actif ; 2° Leur stabilité relative s'explique mieux, toutes les données thermiques étant positives. On peut écrire les formules de ces quatre oxydes de la façon suivante : $Zn^3O^3 + 2H^2O^2$; $Zn^3O^3, H^2O + 2H^2O^2$; $Zn^4O^4, H^2O + 3H^2O^2$; $ZnO. H^2O + H^2O^2$. Les oxydes Zn^3O^3, H^2O. Zn^4O^4, H^2O étant des acides polyzinciques ou métazinciques, du même genre que les hydrates d'oxyde condensés déjà étudiés. Ces peroxydes de zinc hydratés seraient très différents des véritables peroxydes hydratés de calcium, de baryum, de lithium de sodium.

— Sur l'acide oxyisopropylphosphinique. Note de M. Marie.

En résumé, les formules des sels et des éthers et l'existence d'un dérivé benzylé justifient le nom donné à cet acide et permettent de lui attribuer la formule

$$\begin{array}{c}(CH^3)^2 = C - OH \\ | \\ O = P = (OH)^2\end{array}$$

— Nouvelle méthode de préparation des éthers β cétoniques α-substitués. Note de M. Locquin.

Ce procédé consiste à laisser en contact prolongé et à froid le dérivé C. acylé (*C. R*, t. CXXXII, 1901, p. 701) à employer et l'alcoolate de sodium. On ajoute ensuite l'iodure alcoolique et l'on chauffe à l'autoclave entre 100°-110° pendant 6 heures au moins. Après refroidissement, on chasse l'alcool dans le vide, on reprend par l'eau, on neutralise. S'il y a lieu, on extrait à l'éther et l'on rectifie dans le vide. Cette méthode a permis de préparer toute une série d'éthers β cétoniques α substitués tels que l'éthylcaproyacétate d'éthyle bouillant à 128°-129°, sous 13 millimètres, l'éthylacétylacétate d'éthyle et l'éthylbutyrylacétate d'éthyle, enfin le caprylbutylacétate d'éthyle bouillant à 166° sous 16 millimètres.

— Résistivités électriques de sérums sanguins pathologiques et d'épanchements séreux chez l'homme. Note de MM. Lesage et Dongier.

— La zymase de l'Eurotiopsis Gayoni. Note de M. Mazé.

— Sur la guérison de la casse des vins par l'acide sulfureux. Note de M. J. Laborde.

— Recherches sur les culicides d'Algérie. Note de M. Soulié.

— Sur le traitement du Block-Rot. Note de M. Prunet.

En règle générale on devra traiter les vignes chaque dix jours, depuis le début de la végétation jusqu'à la floraison avec de la bouillie cuprique.

— Sur le gothlandien inférieur du massif armoricain. Note de M. Kerforne.

— Faits nouveaux et peu connus de la période glaciaire. Note de M. David Martin.

Séance du 21 juillet. — Actions électrolytiques manifestes développées par les piles constituées par la réaction de deux liquides renfermant l'un un acide, l'autre un alcali, par M. Berthelot.

Les piles fondées sur la combinaison d'un acide et d'une base possèdent une force électromotrice définie, développent un courant continu d'une intensité mesurable et sont susceptibles d'électrolyser l'eau acidulée et additionnée de pyrogallol d'une façon continue et visible sous pression réduite et en dégageant de l'hydrogène.

— Existence dans l'albumen de l'œuf d'oiseau d'une substance fibrinogène pouvant se transformer, *in vitro*, en membranes pseudo organisées. Note de M. Armand Gautier.

Le blanc d'œuf brut filtré et agité soumis à l'agitation se trouble. La matière qui se précipite est un albuminoïde qui se rapproche de la fibrine du sang et de la myosine. On doit conclure qu'il existe dans l'albumen d'œuf d'oiseau une globuline soluble spéciale analogue au fibrinogène et au myosinogène, apte à passer de l'état soluble à l'état insoluble comme le font ces substances et dans les mêmes conditions apparentes, et il est probable que comme pour ces substances aussi, l'agent de cette modification doit être un ferment soluble.

— Sur l'acide glycuronique dans le sang de chien. Note de MM. Lépine et Boulud.

Les auteurs reviennent sur la présence de cet acide dans le sang de chien dans lequel l'ont ils déjà trouvé en forte proportion.

— Rapport sur un Mémoire de M. Torres, concernant un avant-projet de ballon dirigeable, présenté à l'Académie dans la séance du 26 mai 1902, par M. Appell.

— M. Odier adresse un « Essai d'une théorie mathématique des consonnances et des dissonnances musicales. »

— M. Senemaud demande l'ouverture de deux plis cachetés adressés antérieurement par lui, et y joint une note complémentaire : Ces diverses pièces sont relatives à la stabilité des appareils aviateurs plus lourds que l'air.

— MM. G. Darboux et E. Picard sont désignés pour représenter l'Académie aux fêtes du centenaire du grand mathématicien N. H. Abel, qui auront lieu à Christiania les 5-7 septembre.

— M. le Secrétaire perpétuel présente à l'Académie deux volumes portant pour titre : *International catalogue, of scientific literatur, first annual issue D. Chemistry, Part. I, et M.* ; *Botany, Part I.*

— Mission de la Martinique. Extrait d'une lettre de M. Lacroix.

Cette lettre nous apprend que les sondages faits par M. Rollet de l'Isle montrent que les fonds voisins de la Côte n'ont pas changé sensiblement, ce qui jusqu'à présent ne permet pas d'admettre comme cause du cataclysme un effondrement sous-marin.

— Sur la généralisation du prolongement analytique. Note de M. Emile Borel.

— Observations sur la communication précédente, par M. Painlevé.

— Anomalies présentées par la charge de conducteurs isolés sur des diélectriques solides. Phénomènes magnétiques particuliers constatés au voisinage de nœuds d'oscillations électriques. Note de M. V. Crémieu.

— Sur les phénomènes mécaniques de la décharge disruptive. Note de M. Jule Semenov.

— Photographie d'un éclair multiple. Note de M. Piltschikoff.

— Sur la biréfringence magnétique. Note de M. Quirino Majorana.

— Sur le poids atomique du radium, par Mme Curie.

Le poids atomique du radium a été déterminé au moyen de son chlorure dont on a dosé le chlore à l'état de chlorure d'argent. On a trouvé aussi le nombre 225 à une unité près. D'après ses réactions le radium se place dans la série des alcalino-terreux, il est l'homologue supérieur du baryum ; d'après son poids atomique il peut se placer suivant la loi de périodicité de Mendeleeff à la suite du baryum dans la colonne des alcalino-terreux et sur la rangée qui contient déjà le thorium et l'uranium.

— Action de l'acide chlorhydrique sur les sulfates de sesquioxyde d'aluminium, de chrome et de fer, par M. A. Recoura.

On sait que les sels de sesquioxyde d'aluminium, de chrome et de fer lorsqu'ils sont dissous dans l'eau éprouvent, à chaud surtout, une décomposition partielle qui a pour effet de mettre en liberté une partie de l'acide du sel. D'autre part, il est probable, d'après ce que l'on sait sur ces composés, que les trois hydroxyles des bases $Al(OH)^3$, $Cr(OH)^3$ et $Fe(OH)^3$ ne sont pas identiques et que certains d'entre eux peuvent même dans des circonstances déterminées, changer de fonctions. Dans ces conditions, il était intéressant de rechercher comment se comporteraient les solutions de ces sels quand on ferait agir sur elles un acide différent de celui du sel et d'une énergie moindre. Ainsi, par exemple, le sulfate de sesquioxyde de chrome dissous abandonnant, sous l'action de la chaleur, une partie de son acide sulfurique qui devient libre, il était probable que, si ce dédoublement s'opérait en présence d'un autre acide, plus faible que l'acide sulfurique, comme l'acide chlorhydrique, et *employé en grand excès*, le ou les hydroxyles de la base, devenus libres par la séparation de l'acide sulfurique, pourraient fixer une ou plusieurs molécules d'acide chlorhydrique, et donner ainsi naissance à un sel polyacide dans lequel les hydroxyles de la base seraient saturés les uns par de l'acide sulfurique, les autres par de l'acide chlorhydrique. L'expérience a vérifié ces prévisions. Avec les sulfates d'aluminium et de chrome on a obtenu un sel polyacide.

$$AlSO^4Cl.\ 6\,H^2O \quad \text{et} \quad CrSO^4Cl.\ 6\,H^2O.$$

Le chlorosulfate de chrome, comme on le voit, contient six molécules d'eau comme les deux chlorures de chrome. Ces six molécules d'eau sont de l'eau de constitution, car le départ d'une seule de ces molécules modifie profondément les propriétés du corps et donne un nouveau chlorosulfate.

La propriété la plus intéressante du sel $CrSO^4\,Cl\,6H^2O$ est la suivante : le chlore qu'il renferme n'est pas précipitable par l'azotate d'argent, tandis que la totalité de l'acide sulfurique est immédiatement précipitable par le chlorure de baryum. Pour le chlorosulfate qui a perdu une molécule d'eau et qui n'en contient plus que cinq. l'acide sulfurique n'est plus non plus précipitable par la baryte et par conséquent ce sel ne se prête pas aux doubles décompositions ; du reste, son abaissement moléculaire a été trouvé égal à 18,5 qui est celui des non électrolytes.

— Sur les composés mixtes formés par le soufre et le phosphore au-dessous de 100°. Note de M. R. Boulouch.

L'existence des sulfures de phospore de Berzélius P^4S, P^2S, P^2S^{12} a été contestée par plusieurs chimistes qui ont considéré ces corps comme de simples mélanges de soufre et de phosphore laissant déposer par refroidissement, tantôt du soufre, tantôt du phosphore. La détermination des lignes de solidification et des lignes de fusion de mélanges à proportions variables de ces deux corps simples permet de définir complètement les mixtes qui peuvent prendre naissance par simple contact au-dessous de 100° C. L'expérience démontre que : 1° Il n'existe pas de sulfure de phosphore composé défini formé au-dessous de 100° ; 2° Il existe des cristaux mixtes de soufre et de phosphore riches en soufre isomorphes du soufre octaédrique qui peuvent demeurer facilement en faux équilibre à l'état liquide ; 3° Il existe des cristaux mixtes riches en phosphore isomorphes de ce corps et que l'on peut isoler

même à très basse température grâce au faux équilibre des précédents; 4° Il existe un eutectique, conglomérat des deux espèces de cristaux mixtes contenant 0,228 de soufre pour 0,772 de phosphore et qui, fondant brusquement et complètement à la température de 9°8, simule un composé défini.

— Sur la précipitation du chlorure et du bromure cuivrique par l'acide sulfurique. Note de M. G. VIARD.

Un excès d'acide sulfurique donne avec une solution de chlorure cuivrique un précipité jaune brun de chlorure anydre, avec une solution de bromure cuivrique un précipité noir de bromure cuivrique anhydre. Les mêmes précipités se produisent en ajoutant un excès d'acide sulfurique à un sel cuivrique quelconque mélangé soit de chlorure, soit de bromure alcalin. Ces réactions permettent de caractériser une solution d'un chlorure ou d'un bromure. Pour cela on prépare d'avance un mélange de 1 volume de sulfate de cuivre à 1/10 avec 10 volumes d'acide sulfurique. En versant sur ce réactif quelques gouttes du sel à reconnaître, on peut différencier un chlorure d'un bromure.

— Etude du siliciure de cérium. Note de M. STERBA.

On obtient un siliciure de cérium de formule Ce^2Si différent du siliciure de M. Ulik. La stabilité assez grande de ce corps permet de le préparer facilement au four électrique.

— Action des alcools sur les dérivés sodés d'autres alcools. Note de M. M GUERBET.

En chauffant en tubes scellés à 230° un mélange obtenu en dissolvant 1,20 gr. de sodium dans 8 grammes d'alcool œnanthylique et 10 grammes d'alcool éthylique, on obtient l'alcool nonylique normal. Si l'on remplace l'alcool éthylique par l'alcool propylique, il se forme un alcool décylique qui est le méthyl-8-nonylol-9 et qui, par oxydation, fournit la méthylheptylcétone de Thoms.

— Etude sur la distillation simultanée de deux substances non miscibles. Note de MM. CHARABOT et ROCHEROLLES.

Conclusion. — Il résulte de cette note la loi générale suivante : Le rapport entre le poids d'un corps non miscible à l'eau et le poids d'eau qui distillent simultanément varie dans le sens qui le rapproche de l'unité, lorsque la température croît sans atteindre la température critique de l'une des deux substances.

— Sur un nouveau phénol diiodé. Note de M. BRENANS.

Ce nouveau phénol diiodé a été obtenu en décomposant le diazo obtenu avec l'aniline diiodée 1:3:6. Il fond à 99° et cristallise en prismes aplatis.

— Action de l'acide nitreux en solution acide sur les éthers β cétoniques α-substitués ; synthèse des homologues de l'acide pyruvique. Note de M. BOUVEAULT et LOCQUIN.

Si l'on fait réagir l'acide nitreux en solution acide et non alcaline sur les éthers acétylacétiques α-substitués il se produit la réaction suivante:

$$CH^3CO - \underset{\displaystyle R}{\underset{|}{CH}} - CO^2C^2H^5 + AzOOH = CH^3 - CO^2H + R - \underset{\displaystyle AzOH}{\underset{||}{C}} - CO^2C^2H^5$$

qui a été indiquée par V. Meyer. Avec l'éthylacétylacétate d'éthyle, par exemple, on obtient l'oxime de l'éthylglyoxylate d'éthyle ou oxime du méthylpyruvate d'éthyle qui bout à 125°-130° sous 10 millimètres. Chauffée à 100° en tube scellé, cet éther oxime avec une solution alcoolique d'acide chlorhydrique, on le transforme en méthylpyruvate. On a préparé de la même façon l'oxime de l'isobutylpyruvate d'éthyle et l'oxime du méthylhexylpyruvate d'éthyle.

— Méthode permettant de séparer des liquides animaux ou végétaux complexes, la plupart des matières ternaires et plusieurs des bases qui peuvent les accompagner, par M. DOMBROWSKI.

En somme cette méthode consiste: 1° à traiter les liquides organiques par de l'acétate neutre de plomb, puis, après précipitation de l'excès de plomb, évaporer dans le vide, reprendre par l'alcool à 80° froid et traiter successivement le rendu et la solution obtenus La solution est précipitée par l'acétate neutre de mercure en présence de K^2CO^3 après distillation reprise par l'eau acidulée par SO^4H^2, concentration et épuisement par alcool à 80°. La nouvelle liqueur obtenue après traitement par l'acétate de mercure est évaporée, l'extrait sirupeux obtenu est additionné d'hydrate de baryum, puis évaporé après filtration et le résidu traité par l'alcool à 95° et l'on soumet à la dialyse. Ce qui permet d'extraire les hydrates de carbone et les alcaloïdes, ces derniers après traitement par le carbonate de cuivre.

— Variations de l'iode dans le sang. Note de MM. GLEY et BOURCET.

L'examen du sang après de fortes saignées démontre que l'iode y diminue rapidement et, au bout de quelques jours, disparaît complètement. Au bout de 20 jours d'après des expériences faites sur des chiens l'iode n'avait pas reparu.

— Propriétés pharmocodynamiques de certaines semicarbazides aromatiques. Note de MM. A. et L. LUMIÈRE et CHEVROTTIER.

Les propriétés éminemment toxiques des hydrazines sont considérablement atténuées par la substitution du groupement $COAzH^2$ à l'un des hydrogènes du groupe AzH^2 qui termine la chaîne hydrazinique; en outre l'ingestion produit d'une manière constante un abaissement de la température. Les substances présentant cette fonction apyrétique caractérisée par le groupement $AzH - AzH - CO - AzH^2$, lié à un radical aromatique, ont été désignées sous le nom générique de *cryogénines.*

— Transmission expérimentale aux descendants des lésions développées chez les ascendants. Note de MM. A. CHARRIN, G. DELAMARE et MOUSSU.

— Sur l'évolution de la rondelle crânienne détachée par le trépan et immédiatement reimplantée. Note de MM. CORNIL et P. COUDRAY.

— Les moustiques et la fièvre jaune à la Havane. Note de M. André POEY.

— L'élaboration du zymogène dans les glandes gastriques de la vipère *Berus*. Note de M. LAUNOY.

— Sur la parthénogénèse artificielle. Note de M. Viguier.

— Production du sommeil et de l'anesthésie générale et locale par les courants électriques. Note de M. Stéphane Leduc.

— La spermatogénèse chez le *Cybister Rœsellii*. Note de M D. N. Voinov.

— Sur le rôle de la rate dans la fonction hématolytique. Note de M. Louis Lapicque.

En résumé, la suppression de la rate n'apporte que des changements peu considérables dans la fonction hématolytique, la rate est une portion relativement peu importante du système hémotolytique.

— Sur la présence de la lécithine dans les végétaux. Note de MM. Schlagdenhauffen et Reeb.

La présence de la lécithine dans les végétaux n'a rien qui puisse étonner, car il est bien évident que le phosphore que l'on trouve dans les plantes s'y trouve en grande partie à l'état organique.

Du reste, la limite entre les végétaux et les animaux tend de plus en plus à disparaître et non seulement l'anatomie, l'histologie, etc., nous montrent qu'ils ont beaucoup de points communs, mais encore la physiologie et l'étude des produits qu'ils forment confirment cette manière de voir, ainsi indépendamment de la lécithine on trouve de la cholestérine et des dérivés uriques que l'on croyait n'être produits que par l'organisme animal.

— Sur la conservation du pouvoir germinatif des graines. Note de M. Maquenne.

Après un temps suffisamment long, les graines arrivent à se dessécher dans le vide d'une façon complète sans qu'il soit besoin d'atteindre pour cela des températures incompatibles avec la vie normale. La faculté germinative, ainsi que le prouve l'expérience, se conserve mieux dans ces conditions qu'à l'air libre.

— De la spécialisation du parasitisme chez l'*Erysiphe Graminis*. Note de M. Em. Marchal.

— Sur le régime hydrographique du Tidikelt (Archipel Touatien), Sahara central. Note de M. Flamand.

— Sur la constitution du sol sous-marin. Note de M. Thoulet.

— M. Foveau de Courmelles adresse une note portant pour titre : « Des énergies photochimiques comparées de diverses sources lumineuses ».

— M. Pozzi-Escot adresse « des Recherches sur les ferments diastasiques de l'*Eurotium Orizæ*.

Séance du 28 juillet. — Sur une propriété curieuse d'une classe de surfaces algébriques. Note de M. E. Picard.

— Réflexion et réfraction par un corps transparent animé d'une translation rapide ; équations du mouvement et conséquences générales. Note de M. Boussinesq.

— Réduction des dérivés nitrés par la méthode d'hydrogénation directe au contact de métaux divisés. Note de MM. P. Sabatier et J. B. Senderens.

Comme dans les expériences relatives à l'hydrogénation des hydrocarbures, on constate avec les dérivés nitrés que l'action du nickel est plus énergique que celle du cuivre réduit, elle peut avec la nitronaphtaline aller jusqu'à la production d'ammoniaque et de tétrahydrure de naphtaline. Si l'on traite le nitrométhane on obtient de la méthylamine, et si l'on chauffe à 300° il y a production d'une forte proportion d'ammoniaque. Avec le cuivre entre 300° et 400°, au-dessous de 300° on n'observe aucune réaction, il se forme un produit à odeur de pyridine et d'acide cyanhydrique et une combinaison de nitrométhane et de méthylamine. Le nitrométhane donne de l'éthylamine avec le nickel vers 200°. Avec le cuivre entre 300° et 400°, il se forme de l'éthylamine, la réduction se fait comme avec le nickel.

— M. Delatour soumet au jugement de l'Académie un mémoire relatif à un appareil de pointage.

— M. Bréchard adresse un travail relatif à de « nouveaux pantographes ».

— M. Odier adresse un complément à son précédent mémoire sur la théorie des consonnances et des dissonnances musicales.

— Méthode spectrale capable de fournir la loi de rotation encore inconnue des planètes à faible éclat. Vérifications de la méthode. Premiers résultats. Note de M. Deslandres.

— Sur le problème de Dirichlet pour des domaines limités par plusieurs contours (ou surfaces). Note de M. Korn.

— Sur une cause d'explosion des chaudières à vapeur et le moyen de les prévenir. Note de M. Fournier.

Outre la cause d'explosion due à la formation d'un dépôt calcaire sur les parois des chaudières il existe une autre cause due à l'inefficacité des soupapes de sûreté employées sur ces chaudières. Dans les soupapes, telles qu'on les emploie actuellement, la hauteur du soulèvement du clapet ne peut atteindre une valeur égale au moins au quart du diamètre de l'orifice d'échappement que moyennant une augmentation de la pression dans la chaudière.

La cause de cette augmentation parasite de la pression est due uniquement à ce que les soupapes ferment en sens inverse de la pression dans la chaudière.

— Sur le dichroïsme magnétique. Note de M. Quirino Majorana.

— Sur l'équivalent électrochimique de l'argent. Note de M. A. Leduc.

La masse d'argent déposée à la cathode par un coulomb dépend en général de plusieurs circonstances, température, densité du courant, acidité, basicité de la liqueur, concentration, etc Cependant on peut atteindre la précision de 1/10000 dans la détermination de l'équivalent électrochimique de ce métal en opérant sur un bain parfaitement neutre ou même basique au début en évitant la formation d'acide à l'anode.

— Argenture du verre et daguerréotype. Note de M. Izarn.

L'auteur conseille le *modus faciendi* suivant : Faire une solution de nitrate d'argent cristallisé à 1 % exactement précipitée par l'ammoniaque pure ; en mettre dans un verre la quantité jugée néces-

saire et verser au moyen d'un flacon compte gouttes à l'émeri, dans un autre verre, le nombre *exact* de gouttes de formol commercial (40 %) ce que l'on reconnaît par un essai préliminaire qui doit donner un liquide presque incolore rempli de grumeaux bien visibles. Verser le contenu du premier verre dans le second, revenir de nouveau dans le premier et vider enfin le mélange ainsi effectué dans la cuvette où doit se faire l'opération. Comme la réduction se produit très vite, et il le faut pour la bonne réussite, on devra faire ces mélanges très rapidement, de façon que la teinte du liquide ne commence à se modifier que lorsque celle-ci est définitivement dans la cuvette. On balancera d'ailleurs celle-ci fortement et continuellement. L'opération ne dure guère plus d'une minute.

— Sur la précipitation des chlorures et bromures de cadmium, de mercure et d'étain par l'acide sulfurique. Note de M. G. VIARD.

Cette note nous apprend que le chlorure et le bromure de cadmium sont plus insolubles dans l'acide sulfurique que les sels correspondants de cuivre, mais le précipité est blanc pour le chlorure comme pour le bromure, de telle sorte qu'on ne peut, par cette réaction, différencier les deux sels. Les chlorure et bromure mercuriques, de même que les chlorure et bromure stanneux ont la même insolubilité.

— Sur la mannite, les azotates et les alcaloïdes des urines normales. Note de M. DOMBROWSKI.

Les urines normales soumises au traitement indiqué dans une communication précédente (*C. R.*, t. XXXIV, p. 182) ont donné de la mannite déjà trouvée par Jaffé dans l'urine de chiens nourris abondamment de pain et surtout après administration de morphine : de l'azotate de sodium déjà signalé par Wulffius, Schönbein et Röhman, enfin des ptomaïnes telles que la cadavérine de Brieger et une autre base répondant à la formule $C^7H^{15}AzO^2$ déjà isolée par E. et H. Salkowski des produits de la putréfaction de la chair musculaire et de la fibrine.

— Essai d'analyse immédiate du tissu nerveux. Note de M. Alberto BARBIERI.

Si l'on traite le tissu nerveux (phosphore 1,32 % de tissu sec) du bœuf de la manière déjà indiquée (*C. R.*, 5 août 1901), on a trois groupes de substances bien distinctes, savoir :

I) L'ensemble des corps solubles dans l'éther (phosphore 1,21 %).

II) L'ensemble des corps solubles dans l'eau éthérée (phosphore 1,40 %).

III) Résidu (phosphore 2,15 %).

Dans (I) on trouve la cholestérine fusible à 145° et une cholestérine fusible à 138°, des acides gras, fixes et volatils.

On retire de la liqueur (II) de la caséine, un alcali albuminé, des acides gras volatils et des bases.

Le traitement du résidu (III) fournit de la cérébrine, de l'homocérébrine, de la lécithine et du protagon ? un composé albuminoïde et de la kératine.

— Sur la ligature de l'extrémité appendiculaire du cœcum chez le *Cercopithecus Cephus* Erxl. Note de M. Jean MAUMUS.

— La sécrétion interne du testicule chez l'embryon et chez l'adulte. Note de M. Gustave LOISEL.

— Les kinases microbiennes. Leur action sur le pouvoir digestif du suc pancréatique vis-à-vis de l'albumine. Note de M. DELEZENNE.

— Nature parasitaire (Oospora) de certaines dégénérescences calcaires, de quelques tumeurs inflammatoires et de lésions spéciales du squelette. Note de MM. CHARRIN et DELAMARE.

— Etude comparée de l'hématolyse par les venins chez le chien et le lapin. Note de M. PHISALIX.

Le venin de vipère produit des effets inverses sur la coagubilité du sang suivant qu'il est inoculé au chien ou au lapin et cette différence tient à une variation physiologique de l'espèce. Chez le lapin, les globules rouges sont plus résistants que les globules blancs et le sérum contient en excès une antihémolysine très active. Les globules rouges du chien sont moins résistants que les globules blancs et plus fragiles que ceux du lapin. Dans le sérum du chien, c'est la sensibilisatrice qui prédomine.

— Sur une nouvelle forme de la sensibilité tactile, la trichesthésie. Note de MM. VASCHIDE et ROUSSEAU.

— Sur la possibilité de combattre par un même traitement liquide le mildew et l'oïdium de la vigne. Note de M. J.-M. GUILLON.

Il suffit pour cela d'employer des bouillies bordelaises soufrées.

— Sur un procédé de concentration des vins. Note de MM. BAUDOIN et SCHRIBAUX.

— Les figurations préhistoriques de la Grotte de la Mouthe (Dordogne). Note de M. E. RIVIÈRE.

— M. ARCHAMBAULT adresse une note sur un projet d'appareil de sûreté contre les tamponnements des trains de chemin de fer.

Séance du 4 août. — Réflexion et réfraction par un corps transparent animé d'une translation rapide, ondes réfléchies et réfractées, amplitude des vibrations. Note de M. BOUSSINESQ.

— Démonstration expérimentale de la décomposition de l'acide carbonique par les feuilles insolées. Note de MM. DEHERAIN et DEMOUSSY.

Le procédé consiste à placer les feuilles au-dessus d'une solution saturée d'acide carbonique dans une cloche à gaz et qu'on expose aux rayons solaires. On remarque au bout d'un certain temps que le volume du gaz a doublé, on sort la cloche que l'on avait mise dans un vase à précipiter contenant de la solution saturée de CO^2, et l'on constate qu'une allumette présentant quelques points en ignition se rallume quand on l'approche de la cloche.

— Les périthèces du *Rosellinia-Necatrix*. Note de M. E. PRILLIEUX.

— Hydrogénation directe des oxydes d'azote, par la méthode de contact. Note de MM. Paul SABATIER et SANDERENS.

Le nickel réduit réagit sur l'oxyde azoteux en présence de l'hydrogène. Il se dégage de l'azote et de l'eau sans production d'ammoniaque ni d'hydrogène. Le cuivre réagit d'une façon identique. Avec

l'oxyde azotique la réaction a lieu avec formation d'ammoniaque, d'eau et d'azote, que l'on emploie le nickel ou le cuivre.

— Mesure de la limite élastique des métaux. Note de M. Ch. Frémont.

Les lignes de déformations locales, signalées pour la première fois en 1854 par Lüders, mais restées inexpliquées jusqu'ici, sont la conséquence d'une répartition inégale de l'effort sur la section de l'éprouvette résultant d'une précision insuffisante dans l'ajustage et le guidage. Ces lignes n'existent plus et sont remplacées par une nappe continue quand la déformation s'effectue régulièrement sous un effort bien également réparti.

— Sur une nouvelle méthode de mesure optique des épaisseurs. Note de MM. J. Macé de Lépinay et Buisson.

— Réflexion de la lumière sur un miroir de fer aimanté perpendiculairement au plan d'incidence. Note de M. Camman.

— Moyen de régler les résonnateurs de haute fréquence en vue de leur emploi médical. Note de M. Guilleminot.

— Sur le gentiobiose : préparation et propriétés du gentiobiose cristallisé. Note de MM. Bourquelot et Hérissey.

Le gentianose se dédouble par hydrolyse en 1 molécule de lévulose et 1 molécule d'un hexobiose, le gentiobiose. Ce dernier cristallise sous deux états : à l'état anhydre et à l'état de combinaison avec l'alcool méthylique ; ces deux sortes de produits se conduisent différemment à l'égard de la lumière polarisée.

— Chlorures cuivriques ammoniacaux anhydres. Radicaux cupro-ammoniques. Note de M. Bouzat.

Le chlorure cuivrique anhydre absorbe le gaz ammoniac à la température ordinaire, mais il est difficile d'atteindre le terme de la saturation. Il est préférable d'employer le gaz ammoniac liquéfié et d'évaporer l'excès à une température de — 30°. On obtient un corps de formule $CuCl^2 6AzH^3$ qui se dissocie en $2AzH^3$ et $CuCl^2 4AzH^3$. Ce dernier, à son tour, se dissocie aussi en $2AzH^3$ et $CuCl^2 2AzH^3$.

— Action de l'acide nitreux, en solution alcaline sur les éthers β-cétoniques α-substitués. Note de MM. Bouveault et Locquin.

Le procédé de Meyer pour obtenir les dérivés α-isonitrosés des éthers β-cétoniques α-substitués, même modifié par Treadwell et Westenberger ne s'applique pas lorsque les radicaux subsitués ont un poids moléculaire élevé. Pour obtenir de bons résultats on peut opérer de façon suivante : On ajoute la quantité correspondante d'éthylate de sodium, dissous dans l'alcool absolu, à 1 molécule d'isoamylacétylacétate d'éthyle, puis on fait passer dans ce mélange un courant de nitrite d'éthyle gazeux, parfaitement sec. Il se produit un vif échauffement qui cesse après le passage de 1 molécule de gaz. On arrête alors l'opération, on chasse l'alcool, on reprend par l'eau et l'on rectifie ; l'on obtient l'oxime d'un homologue de pyruvate tout comme si l'on opérait en solution acide. En conséquence, le mécanisme de l'action de l'acide nitreux sur les éthers β-cétoniques-α-substitués doit être énoncé de la façon suivante : « Si la réaction se fait dans des conditions telles que le groupe éther ne soit pas saponifié, ou s'il est saponifié en liqueur acide, il se fait un acide et une oxime d'éther glyoxylique substitué. Si pendant la réaction le groupe éther est saponifié de manière à donner le sel :

$$R - CO - CH\begin{cases} CO^2M \\ R' \end{cases}$$

on obtient une monoxime d'α-dicétone et de l'acide carbonique.

— Sur le sérum antiparamécique. Note de M. Ledoux-Lebard.

— Action de la fermentation alcoolique sur le bacille typhique et sur le *Bacterium coli communc.* Note de MM. Bodin et Pailheret.

On peut conclure des recherches consignées dans cette note, et ce fait est intéressant au point de vue de l'hygiène, que la fermentation alcoolique par les levures n'a pas en elle-même d'action destructive sur le bacille d'Eberth et sur le *Bacterium coli commune*, mais que l'influence des moût fermentés sur ces bactéries provient des produits complexes de la fermentation du moût sous la double action des levures et des bactéries qui s'y développent.

— Variation de l'acide phosphorique suivant l'âge du lait. Note de MM. Bordas et de Raczkowski.

Etant donné que l'acide phosphorique diminue avec l'âge dans le lait, il est important de ne choisir pour l'alimentation des enfants que des laits aussi rapprochés que possible de l'époque du vêlage.

— Recherches sur l'assimilation chlorophyllienne des feuilles dont on éclaire soit la face supérieure, soit la face inférieure. Note de M. Ed. Griffon.

Il résulte de cette note que le parenchyme en palissade des feuilles est réellement adapté à la fonction de décomposition du gaz carbonique.

— Sur la caverne du Höll-Loch (Trou d'Enfer) et la Schleichende Brunnen (source rampante) (Suisse). Note de M. E.-A. Martel.

Le Höll-Loch est à 16 kilomètres de Schwytz et 75 mètres au-dessus du village de Stalden entre les vallées de la Muota et du Starzlen-Bach. C'est une des cavernes les plus remarquables au point de vue scientifique. Ce complexe et grandiose labyrinthe qui, à vol d'oiseau, s'étend à plus de 1500 mètres de distance dans les flancs de la montagne est, comme la plupart des cavernes, l'œuvre des eaux souterraines agrandissant, par érosion, corrosion et pression hydrostatique les fissures préexistantes du calcaire. On ne saurait y voir le résultat d'une action glacière interne.

— M. J. Constantin demande l'ouverture d'un pli cacheté déposé par lui le 30 juin dernier et contenant une note intitulée : « Contribution à l'étude de l'aviation ».

— M. Tiffeneau adresse, comme complément à ses communications précédentes, une note « sur le méthoethénylbenzène ». Pourquoi n'a-t-on pas publié cette note ?

— M. Conrad de Liebhaber adresse, par l'intermédiaire de M. Brouardel, une note « sur le phénomène de la nuit et des étoiles changeantes ».

Séance du 11 août. — Réflexion et réfraction par un corps animé d'une translation rapide : construction des rayons indépendante de la translation, et rotation paraissant au contraire en dépendre du plan de polarisation du rayon réfracté. Note de M. Boussinesq.

— Sur la loi des pressions dans les bouches à feu. Note de M. E. Vallier.

— Sur les fonctions entières du genre fini. Note de M. Lindelöf.

— Sur le mode de formation de rayons cathodiques et des rayons de Röntgen. Note de M. Tommasina.

On peut tirer des résultats indiqués dans cette note les conclusions suivantes : 1° La réflexion diffuse du flux anodique seul est suffisante pour donner naissance aux rayons cathodiques et aux rayons de Röntgen ; 2° Le phénomène a lieu même avec l'anticathode reliée au sol ; 3° La réflexion multiple par les parois d'un tube à vide, au degré voulu de raréfaction, suffit pour produire la transformation partielle du flux anodique en rayons cathodiques et en rayons de Röntgen.

— Phénomènes observés à Zi-Ka-Wei (Chine), lors de l'éruption de la Martinique. Note de M. de Moidrey.

On a constaté le 8 mai, pendant que se produisait l'éruption de la Martinique, deux ordres de faits distincts à l'Observatoire de Zi-Ka-Wei, situé à 10 minutes près sur le méridien opposé à celui de la Martinique. Une perturbation magnétique dont le début coïncidait, comme à Paris et à Lyon, avec l'explosion de la Montagne Pelée, et un ébranlement du sol qui aurait mis 4 h. 27' à se propager jusqu'à Zi-Ka-Wei, à moins qu'il n'aie correspondu à un des chocs postérieurs.

— Nouvelle contribution à la physiologie des leucocytes. Note de MM. Stassano et Billon.

L'augmentation du pouvoir favorisant de la muqueuse entérique sur la digestion trypsique observée, soit pendant les périodes d'activité digestive chez l'organisme normal, soit à la suite d'injections de sels de mercure et de fer, doit être attribuée à l'accroissement de la diapédèse leucocytaire dont l'intestin est le siège d'une façon continue. La signification de cette diapédèse est double : c'est un mécanisme physiologique d'élimination, en même temps qu'un concours réel aux actes digestifs.

— Hémoglobinurie d'origine musculaire. Note de MM. Camus et Pagniez.

Certaines lésions musculaires produisent de l'hémoglobinurie. Ainsi l'injection d'eau distillée à + 5° dans les muscles de la cuisse d'un chien chloralosé produit une hémoglobinurie peu marquée. Quant à cette hémoglobinurie, elle peut être due, soit à ce que des substances musculaires agissant sur le rein facilitent le passage de l'hémoglobine, soit à ce que l'hémoglobine du muscle traverse plus facilement le rein que l'hémoglobine des globules sanguins.

— Sur l'existence d'une kinase dans le venin des serpents. Note de M. Delezenne.

Le venin des serpents renferme une diastase ayant les mêmes propriétés que l'enterokinase, la kinase leucocytaire ou les kinases microbiennes.

— Toxine tétanique ; observations de la résistance électrique et de l'indice de réfraction. Note de MM. Dongier et Lesage.

— Distribution des corps suprarénaux des plegiostomes. Note de M. Grynfeltt.

— Observations sur la durée germinative des graines. Note de M. Poisson.

L'état d'étouffement et la siccité du milieu ambiant sont nécessaires pour assurer la conservation de quantité de graines, ces conditions paraissent indifférentes à d'autres sortes, parmi lesquelles beaucoup de marécageuses qui possèdent ou ont acquis par accoutumance le pouvoir de résister aux actions destructives de l'air et de l'eau.

— La vérification de la loi des hauteurs barométriques. Note de M. W. de Fonvielle.

SOCIÉTÉ INDUSTRIELLE DE MULHOUSE

Procès-verbaux des séances du comité de chimie

Séance du 14 mai 1902.

Rouge turc par l'ancien procédé. Mémoire de M. Driessen. — Le secrétaire donne lecture du rapport de M. Niederhæusern sur la mémoire de M. Driessen. Ce travail et le rapport auquel il a donné lieu forment un ensemble du plus haut intérêt et jettent un jour nouveau sur une question qui pour être ancienne n'en offre pas moins une grande importance théorique et pratique. — Le comité de chimie remercie M. de Niederhæusern de l'étude qu'il a bien voulu faire et se rallie à ses conclusions en demandant à la Société d'accorder à M. Driessen une médaille d'honneur.

Notice sur quelques essais faits par le rapporteur au cours de son examen. — M. de Niederhæusern, après avoir vérifié les expériences et les conclusions de M. Driessen, a été amené à examiner si, comme le suppose l'auteur, les mordants gras solubles se comportent comme le mordant gras particulier à l'ancien procédé.

M. de Niederhæusern a essayé le sulforicinate de soude, et les acides ricinique et isoricinique purs. Il résulte des essais que ces trois corps possèdent, à divers degrés, les mêmes propriétés que le mor-

dant gras obtenu par l'ancien procédé pratiqué indifféremment à l'huile de ricin, à l'huile d'arachide ou à l'huile d'olive tournante.

Le comité vote l'impression du mémoire de M. Driessen, suivi du rapport auquel il a donné lieu et de la note de M. de Niederhæusern sur les essais faits incidemment au cours de l'examen du mémoire au concours, il demande, en outre, l'adjonction de M. de Niederhæusern.

Rouleaux d'impression en zinc modifié. — Déclaration du comité. — Considérant que les inconvénients irrémédiables qui ont provoqué la suppression du nickelage des rouleaux, dans les fabriques d'impression où ce procédé s'était généralisé, sont inhérents à tout moyen de protection des gravures par le dépôt d'une pellicule superficielle, le comité de chimie déclare ne plus s'occuper de l'examen des mémoires et demandes de prix portant sur des procédés de ce genre.

Congrès international de physique. — M. Steiner, délégué au Congrès de 1900 par le comité de chimie, fait hommage à la Société industrielle du rapport officiel de cette section. — Des remerciements sont adressés à M. Steiner.

Revision du programme des prix.

Modification aux anciens prix.

Prix N° 12. — Le titre du prix N° 12 est modifié comme suit : « Théorie de la formation naturelle d'un produit organique ».

Prix N° 16. — Avant-dernière et dernière lignes à supprimer et à remplacer par : « et qu'il puisse s'associer aux couleurs vapeur ».

Prix N° 21. — Mettre comme titre : « Rouge au tannin ».

Prix N° 26. — Mettre comme titre : « Fixation des colorants immédiats ».

Prix N° 27. — A la place de la dernière ligne : « nécessitées par les couleurs vapeur imprimées en même temps que ces poudres, telles que vaporisage et savonnages ».

Prix N° 28. — Titre à adopter : « Densité des solutions salines minérales et organiques ».

Prix N. 39. — Supprimé.

Prix nouveaux. — M. Albert Scheurer propose les prix suivants :

Morsure des rouleaux.

Médaille d'honneur pour un traité ou pour une étude sur la morsure des rouleaux au moyen des acides ou des sels métalliques jouissant de propriétés acides, tels que certains sels de fer, par exemple.

L'auteur devra examiner l'action de ces corps sur la profondeur, la netteté et la rapidité de la morsure, principalement sur le cuivre et l'acier.

Une étude limitée à l'attaque du cuivre serait suffisante pour répondre au programme.

Mordants multiples.

Médaille, suivant le mérite, pour un travail sur les mordants doubles ou multiples donnant une extension nouvelle aux faits actuellement connus dans cet ordre de phénomènes. L'auteur devra passer méthodiquement en revue les mélanges entre eux des corps susceptibles de fonctionner comme mordants, leur mélange avec les oxydes qui ne sont pas reconnus comme tels, et indiquer les résultats des teintures obtenues sur ces mélanges avec plusieurs classes de colorants.

Les études d'Horace Kœchlin (procès-verbaux du comité, tomes LXIX, p. 52 et p. 90), et de M. Prud'homme (tomes LXI, p. 110 et p. 32) pourront servir de point de départ à ces travaux.

Graisse du rouge turc.

Médaille, suivant le mérite, pour l'étude chimique de la graisse du rouge turc extraite par M. Driessen des tissus huilés et dégraissés destinés à la teinture. (Le travail de M. Driessen a été présenté au comité de chimie le 9 avril 1902.)

Prix proposés par M. Binder :

Rouge alizarine vapeur.

Médaille d'honneur pour l'obtention d'un rouge alizarine vapeur sur tissu non préparé, aussi vif et aussi solide que le rouge habituellement employé en impression.

Suppression de la préparation des tissus en corps gras.

Médaille d'honneur pour un procédé permettant de supprimer la préparation en matière grasse pour l'impression des couleurs vapeur en général.

Ces prix sont adoptés par le comité.

Séance du 18 juin 1902

M. Nœlting fait part de la mort de M. Oscar Scheurer . . . .

« Oscar Scheurer naquit à Mulhouse le 23 avril 1834. Après avoir reçu l'enseignement secondaire à Mulhouse, à Thann et au gymnase protestant de Strasbourg, il se voua à l'étude de la chimie au laboratoire de l'Ecole centrale de Paris, sous la direction du professeur Jaquelin. En 1855, il entra dans la fabrique d'impression de son père, M. Scheurer-Rott, d'abord comme chimiste, puis comme associé. Après la transformation de la maison en société, il y exerça les fonctions de gérant jusqu'en 1893 et, plus tard fut nommé président du conseil de surveillance. En 1893, il fonda à Belfort, avec ses fils, Jean et Ferdinand, une fabrique de gommes artificielles.

« Voici le relevé des travaux que nous devons à notre regretté collègue :

« En octobre 1865, il réussit à préparer, au moyen de l'alizarine verte de Schaaff et Lauth, obtenue d'après le procédé Emile Kopp, et qui ne pouvait servir qu'en teinture, un extrait applicable directement à l'impression. Cet extrait, additionné de mordants d'alumine, de chaux et d'huile chlorée, donnait par vaporisage, des rouges, des roses, des violets et des noirs d'une grande beauté.

« A l'Exposition de 1867, la maison Scheurer-Rott présenta une immense variété d'articles rouleaux obtenus par l'emploi de ces préparations fixées solidement sur tissu non préparé par simple vaporisage. Ce grand progrès attira l'attention de tous les connaisseurs et valut à la maison une médaille d'or. (*Moniteur Scientifique Quesneville*, 1867, pages 780-793).

« En 1867, Oscar Scheurer publia un moyen ingénieux de régénérer la matière colorante, qui, n'étant pas combinée à l'étoffe dans l'application directe de la garance, se perdait au lavage. (*Bull.*, XXXVIII, p. 930).

« En 1877, il décrivit un procédé d'enlevage du bleu d'indigo par impression de minium et passage en acide chlorhydrique. (*Bull.*, XLVIII, p. 110).

« C'est à Oscar Scheurer encore qu'on doit le procédé de cuisson du savon d'oléine sous pression, qui est usité maintenant dans beaucoup de fabriques d'impression. (*Bull.* LII, p. 142).

« Les mordants de fer et ceux de fer et d'alumine mixtes ne se fixent bien sur les fibres que si on les additionne de petites quantités d'acide arsénieux. « Or, l'emploi de ce corps a été interdit dans divers pays. Cette mesure frappait, dans le cas particulier un composé dans lequel l'élément vénéneux était rendu inoffensif par l'énergie même de sa combinaison, et mettait l'imprimeur dans un grand embarras. Scheurer trouva dans l'acide phosphoreux un substitut parfait de l'acide arsénieux. (*Bull.* LVII, p. 432).

« Nous lui devons encore quelques rapports (*Bull.* LXIII, p. 363 et LXIX, p. 302), et quelques petites notes insérées dans les procès-verbaux du comité de chimie, une, entre autres, sur la préparation des tissus destinés à être imprimés en couleurs alizarine au moyen d'huile chlorée. (*Bull.* L, Comités, p. 53).

« N'oublions pas, enfin, qu'il était l'inventeur de la pompe à circulation appliquée, dès 1862, aux chaudières de blanchiment sous pression. (*Bull.* XXXVIII, Comités, p. 489). »

La séance est levée en signe de deuil.

Séance du 9 juillet 1902.

Manuscrit Gonfreville. — M. Jules Garçon donne dans son étude un compte rendu d'essais faits par Gonfreville pour l'application comme mordants ou comme colorants d'une série d'oxydes métalliques ou de sulfures de métaux rares, inusités dans l'indienne, ainsi que diverses tentatives pour animaliser le coton et le rendre apte à la teinture au moyen de couleurs de laine, pour donner au coton une préparation en acide nitrique avant l'engallage, etc. — Le comité vote l'impression de cette étude au *Bulletin*.

Liquide pour le blanchiment du coton. — M. Cuénod propose un liquide préparé par électrolyse, composé uniquement d'hypochlorite de soude et de chlorure de sodium, et ne renfermant ni chlorate, ni alcalis à l'état libre. Ce produit serait doué d'une grande stabilité. L'échantillon, préparé le 7 avril 1902 et conservé dans une bonbonne ouverte, n'avait pas perdu le 7 juin plus de 1 gramme de son chlore actif par litre.

Production : 270 grammes de chlore actif par kilowatt-heure réellement utilisée et obtention d'un liquide contenant de 15 à 20 grammes de chlore actif. — L'examen de ce réactif est confié à M. Georges Jæglé à Thann.

Boisson hygiénique proposée par M. Hofer. — Le comité de chimie n'a pas la compétence requise pour se prononcer dans des matières qui intéressent à la fois et spécialement la bactériologie et la médecine. Il prie en conséquence la Société industrielle de faire examiner la question par une commission plus qualifiée pour de pareilles études.

Réclamation de M. Dejey relativement à la décision prise par le comité, concernant les rouleaux d'impression en zinc modifié. — M. Dejey adresse à la Société industrielle la lettre suivante :

« Lyon, le 20 juin 1902.

« A Monsieur le Président de la Société industrielle de Mulhouse (Alsace).

« Monsieur le Président,

« On me communique une épreuve du prochain *Bulletin* de votre Société, dans laquelle je lis que le « comité de chimie s'est refusé à examiner mes nouveaux rouleaux parce que le nickelage des rouleaux

« de cuivre avait donné des inconvénients, et le comité ajoute que ces *inconvénients sont inhérents à* « *tout moyen de protection des gravures par le dépôt d'une pellicule superficielle.*

« Le comité me paraît commettre une grosse erreur en confondant les bains de nickel qui sont des « bains neutres, avec les bains de cyanure qui sont réducteurs, et si des accidents se sont produits « par l'emploi des premiers, qui ne peuvent avoir qu'une adhérence relative, ils sont évités par les « seconds, où les deux métaux sont soudés et ne peuvent se détacher l'un de l'autre.

« A l'appui de ces explications, vous me permettrez de vous énumérer les différentes catégories de « nos essais.

« 1° Cuivrage après gravure. Dans une usine de notre place, des rouleaux cuivrés ont imprimé des « longueurs de 4000 mètres sans qu'après ce tirage l'examen à la loupe ait fait constater la moindre « défaillance.

« 2° Dans une autre usine, des rouleaux, également cuivrés après gravure, ont supporté un polissage « à la pierre, de 3 heures, sans que la couche de cuivre ait été enlevée.

« 3° Enfin, des rouleaux cuivrés *avant gravure ont été moletés* sur la couche de cuivre sans que « celle-ci se soit détériorée en quoi que ce soit.

« Cette dernière catégorie d'essais est péremptoire ; il est évident, en effet, que pour supporter le « moletage, la couche de cuivre doit faire corps avec le métal sous-jacent ; cette condition est obtenue « par le léger amalgame dont ces rouleaux sont recouverts avant leur immersion dans le bain de cui- « vrage.

« Il résulte de ces essais, qui peuvent être répétés devant vous, que :

« 1° La couche de cuivre fait corps avec le rouleau.

« 2° Qu'un accident de marche, tel que rayure de racle ou autre, peut être réparé comme sur les « rouleaux de cuivre, puisqu'on peut polir pendant plusieurs heures.

« 3° Qu'on peut graver après cuivrage, et dans ce cas les observations du comité tombent d'elles-mêmes, puisque la gravure est faite *dans le cuivre.*

« 4° Qu'enfin des spécialistes en matières colorantes nous ont fait espérer de nouvelles couleurs, « appropriées à notre métal, ce qui rendrait le cuivrage inutile, *la seule manipulation* qui puisse être « opposée à *la supériorité incontestable de nos rouleaux comme gravure et impression.*

« En sollicitant de votre Société les prix qu'elle accorde aux inventeurs, j'espérais obtenir une étude « approfondie de mes procédés et non une fin de non-recevoir. Je ne crois pas léser les intérêts de « personne dans mes recherches, ayant la conviction qu'un progrès quelconque est profitable à tous, et « si, pour le prix de gravure que j'ai également sollicité de votre Société, je devais me heurter à un « nouveau refus d'examen, je vous prierai de supprimer ma demande de votre ordre du jour, ne vou- « lant pas exposer les intérêts que je représente à une seconde publication du genre de celle qui m'est « communiquée, laquelle est de nature à nous porter préjudice.

« Veuillez donc, Monsieur le Président, me dire si je puis obtenir l'insertion de cette lettre dans « votre prochain *Bulletin*, et veuillez agréer l'assurance de mon profond respect.

« J. Dejey. »

Le comité de chimie a déclaré, dans sa séance du 14 mai 1902, qu'il ne s'occupera plus, à l'avenir, de perfectionnements dans les rouleaux d'impression basés sur l'emploi de pellicules protectrices déposées galvaniquement à la surface des gravures.

En prenant cette résolution, le comité n'a pas confondu les bains de cyanures. Ce n'est pas uniquement la question d'adhérence qui entre en jeu, il en est d'autres au moins aussi graves, ce sont : l'empâtement produit par le dépôt galvanique sur les finesses de la gravure et la difficulté de faire disparaître les écorchures produites par la présence accidentelle du sable dans les couleurs.

Il est clair que le rodage n'est possible qu'à la condition que la couche superficielle ait une certaine épaisseur et n'ait pas été perforée. Cette opération ne peut donc se pratiquer que sur un dépôt galvanique d'une importance déterminée et qui, par le fait même de son épaisseur, pourrait, en bien des cas, compromettre le rendement des finesses de la gravure. Cette méthode, par suite, ne saurait viser un emploi général et ne conviendra qu'au cas particulier où le dessin pourra le permettre.

L'emploi du nickelage a mis en relief ce genre d'inconvénients. C'est en présence de ces difficultés inhérentes au procédé en lui-même, que le comité a décidé de ne plus s'occuper de cette question.

Quant aux rouleaux composés d'un alliage recouvert d'une couche de cuivre suffisamment épaisse et destinés à subir l'épreuve du moletage, les inconvénients reconnus jusqu'ici à ce genre de tentatives sont d'un autre ordre. On s'est buté principalement :

1° A la densité et à la cohésion trop faible de la couche de métal ;

2° A l'impossibilité d'obtenir au moletage un refoulement égal du cuivre à la fois dans les parties mates et dans les parties fines de la gravure, ces dernières refusant plus ou moins de sortir avec la netteté requise.

Le comité ne peut se refuser à l'examen des rouleaux de M. Dejey à ce double point de vue, et charge la commission nommée le 9 avril de s'occuper de cette question.

LE MONITEUR SCIENTIFIQUE-QUESNEVILLE

JOURNAL DES SCIENCES PURES ET APPLIQUÉES

TRAVAUX PUBLIÉS A L'ÉTRANGER

COMPTES RENDUS DES ACADÉMIES ET SOCIÉTÉS SAVANTES

QUARANTE-SIXIÈME ANNÉE

QUATRIÈME SÉRIE. — TOME XVI° — II° PARTIE

Livraison 730 OCTOBRE Année 1902

LES PRODUITS CHIMIQUES A L'EXPOSITION UNIVERSELLE DE 1900 (1)

Par MM. **P. Gloess** et **R. Bernard**

(Suite et fin).

Exposition Nationale

XVII. — LES PRODUITS PHARMACEUTIQUES ET PRODUITS CHIMIQUES PURS

La maison *P. Astier* (72, rue Kléber, Paris) exposait du kola, du condurango, du quinquina granulé et des glycérophosphates. Elle était hors concours.

La maison *Jules Bengué* (47, rue blanche, Paris), exposait du chloréthyle, de l'anésyle et du formogène.

La maison *P. Beslier* (13, rue de Sévigné, Paris exposait des préparations galéniques diverses. Cette maison a été fondée en 1867 par M. Beslier père. Le taffetas au cantharidate de soude qu'elle prépare est très estimé. Il présente l'avantage d'éviter l'emploi des cantharides en nature de qualité souvent variable et de leur substituer un produit chimique bien défini. La maison Beslier a obtenu pour ce produit de nombreuses récompenses aux expositions.

La maison *Bocquillon Limousin* (2 *bis*, rue Blanche, Paris) exposait des appareils à oxygène, des produits pharmaceutiques divers et une intéressante collection de plantes pour les usages pharmaceutiques et médicinaux. Cette maison est dirigée actuellement par M. Henry Bocquillon qui a pris la suite de son beau père M. Limousin.

Elle a obtenu une médaille de bronze, Paris (1867) et trois médailles d'argent (Paris 1878, 1889 et 1900) pour ses produits pharmaceutiques et une médaille d'or (Paris 1900), pour sa collection de plantes médicinales.

M. le Dr Ch. Bovet (172, rue de Paris, Clamart Seine) exposait des produits nucléoalimentaires, des biscottes de légumine, de la nucléopeptone, de la nucléose. de l'albumose végétale, des nucléosels ou albumoses médicamenteuses et des tablettes alimentaires. Il a obtenu une mention honorable.

M. Alfred Ch. Catillon (3, boulevard Saint-Martin, Paris) exposait de la strophantine $C^{20}H^{34}O^{10}$ (glucoside retiré des graines du strophantus hispidus) et de la peptone. Il a obtenu une médaille d'or.

La maison *A. Champigny et Cie* (19, rue Jacob, Paris) exposait des produits chimiques, des produits pharmaceutiques et des produits hygiéniques. Cette maison fondée en 1826 par M. L. Frère a eu successivement à sa tête depuis 1864. M. Ch. Torchon, M. H. Fournier et enfin M. A. Champigny.

Ses différentes fabrications sont réparties dans trois usines, respectivement situées : 19, rue Jacob, Paris, 77, rue des Fourneaux, Paris et rue de Paris, Vanves. Ces trois usines sont spécialement affectées à la préparation des produits de la maison. Leur installation est des plus perfectionnée et comprend notamment, un moteur de 16 chevaux, deux générateurs à vapeur, deux chaudières à vapeur, quatre alambics, dix grandes étuves, deux presses hydrauliques, susceptibles d'exercer une pression de 500 000 kilogrammes, trente-deux presses à percussion, sept

(1) Voir *Moniteur Scientifique*, janvier 1901, p. 5 ; février 1901, p. 65 ; mai 1901, p. 289 ; juin 1901, p. 353; septembre 1901, p. 544; novembre 1901, p. 673; avril 1902, p. 261.

machines spéciales pour la fabrication et l'impression des pilules, une pilerie à vapeur, trois
pulvérisateurs à meules, et deux concasseurs.
La maison *A. Champigny et Cie*, possède en outre, à côté de ses usines françaises, plusieurs
succursales à l'Etranger, notamment à Barcelone, à la Havane et à Rio Janeiro.
Les produits fabriqués par elle sont extrêmement nombreux. Nous donnerons ici quelques dé-
tails sur les principaux d'entre eux.

1° *Chloral et dérivés.* — La maison A. Champigny fabrique, dans son usine de Vanves, le
chloral anhydre de densité 1,5 et bouillant à 95°, l'hydrate de chloral fusible à 46°, le méta-
chloral, le chlorolactide combinaison de chloral et de trichlorolactide fondant à 114-115°, les
acétals chlorés (acétal monochloré bouillant à 176°, acétal bichloré bouillant à 187°, acétal tri-
chloré bouillant à 197°), le méthylate de chloral bouillant à 108-109°, l'éthylate de chloral
bouillant à 115-116°, le propylate de chloral bouillant à 122-123°, l'isobutylate de chloral
bouillant à 126-127°, l'amylate de chloral bouillant à 137-138°, le sulfhydrate de chloral fon-
dant à 77°, le cyanhydrate de chloral fusible à 60-61°, le chloral ammoniaque fusible à 62-64°,
la chloralimide $C^4H^5Az^2Cl^3O^2$ fusible à 127°, la chloral-urée fusible à 150°, le chloral-uréthane
$CCl^3.CH.OH.AzHCOO.C^2H^5$ fusible à 103°, la chloralantipyrine fusible à 66°, l'acide trichloracé-
tique fusible à 46° et le chloroforme anesthésique de chloral Follet obtenu par décomposition du
chloral par les alcalis ;

2° *Quinquina et dérivés.* — L'usine de la rue des Fourneaux fabrique le quinium Labarraque
obtenu en épuisant par l'alcool le mélange quino-calcaire, la quinine hydratée, l'arséniate de
quinine $C^{40}H^{24}Az^2O^4AsH^3O^8$ 4Aq, le sulfate, le bisulfate, le chlorhydrate, le bromhydrate, le bi-
bromhydrate, le lactate, le salicylate et le valérianate de quinine ;

3° *Bois et dérivés.* — Dans ce groupe se rangent le charbon de Belloc obtenu par combustion
incomplète du bois de peuplier, la térébenthine rectifiée, la terpine (cristaux fusibles à 103-105°),
le terpinol (liquide incolore à odeur de jacinthe, de densité 0,852, de formule $(C^{10}H^{16})^2H^2O$
bouillant à 168°), le goudron Guyot (obtenu par distillation sèche des conifères), la créosote de
hêtre distillant à 200 à 210° et enfin le gaiacol. Ce dernier produit était obtenu jusque dans ces
dernières années par distillation fractionnée de la créosote de hêtre. Actuellement on sait préparer
ce produit synthétiquement et c'est à M. Choay directeur des usines A. Champigny que revient
l'honneur d'en avoir le premier installé la préparation industrielle. Il se présente sous forme de
cristaux $C^6H^4 \langle {}^{OH}_{OCH^3}$ fusibles à 33° et bouillant à 205° ;

4° *Produits chimiques pharmaceutiques divers.* — Dans ce groupe se rangent : « le tartrate
de potasse et de fer de Béral, le citrate de fer de Béral, le carbonate de fer de Béral, le lactate
de fer de Béral, le fer réduit par l'hydrogène de Béral et la craie officinale de Béral, la liqueur
de Labarraque (chlorure de soude), le tartrate de potasse et de lithine, l'arséniate ferreux, le sa-
licylate neutre d'hydrargyre $C^6H^4 \langle {}^{CO^2}_{O} \rangle Hg$, l'acétanilide fusible à 112° $C^6H^5AzH - COCH^3$
l'acétylphénylhydrazine ou pyrodine $C^8H^{10}Az^2O$ fusible à 128°,5, l'exalgine ou méthylacétanilide
$C^6H^5Az \langle {}^{CH^3}_{CO - CH^3}$ fusible à 101°, l'orthométhylacétanilide $C^6H^4Az \langle {}^{CH^3 (1)}_{Az \langle {}^{H}_{CO - CH^3} (2)}$ fusible à
107°, le métaméthylacétanilide fusible à 64° la paraméthylacétanilide fusible à 170° et l'acétyl-
benzylamide $C^6H^5 - CH^2 - Az \langle {}^{H}_{COCH^3}$ fusible à 60° ;

5° *Spécialités pharmaceutiques.* — Dans ce groupe se rangent : l'huile de foie de morue de
Berthé, l'huile de foie de morue créosotée de Berthé, la pâte pectorale et le sirop pectoral de
Reynauld, la poudre purgative Rogé, l'ostéine Mouriès, l'emplâtre du pauvre homme de Béral
et la glycérine officinale de Cap et Garot ;

6° *Produits hygiéniques.* — Dans ce groupe se rangent, le vinaigre à la glycérine, le savon à
la glycérine, la pâte onctueuse à la glycérine et la glycérine parfumée de Bruère Périn, la poudre
Fernandez, l'odontine Pelletier et l'élixir odontalgique Pelletier ; et enfin les produits de la par-
fumerie Dentol.

7° *Perles du docteur Clertan.* — Ces perles sont obtenues en entourant d'une couche mince
soluble et transparente de gélatine, les médicaments liquides volatils et d'odeur ou de goût dé-
sagréables ;

8° *Pilules et Granules imprimés.* — Ces produits sont obtenus en entourant les pilules
d'un enrobage spécial diversement coloré suivant la nature du médicament contenu dans la

pilule. Ces pilules portent imprimée à l'encre de Chine, l'indication du nom et de la dose de principe actif qu'elles contiennent.

La maison *L. Frère, A. Champigny et Cie*, successeurs a obtenu de très nombreuses récompenses. Citons entre autres : Un premier prix de la société d'Encouragement décerné à la maison en 1827, et cinq médailles d'or (Expositions Universelles de Melbourne 1880, Amsterdam 1883, Sydney 1888 et de Paris 1889 et 1878). A l'Exposition Universelle de Paris 1900. M. Armand Champigny était membre du jury.

La maison *Antonin Chanut* (54, rue du Chemin Vert, Billancourt) (Seine) exposait des sels de bismuth (benzoate, sous-chlorure, sous nitrate, nitrate, carbonate, lactate, salicylate, tannate), des sels de fer (albuminate, perchlorure, sulfate, citrate), du citrate double de fer et de manganèse, du fer réduit, du biphosphate d'ammoniaque, du pyrophosphate de soude, des phosphates neutres d'ammoniaque et de soude, d'ammoniaque et de magnésie, de cobalt, de cuivre, de fer, de nickel ; des phosphates de bismuth, d'ammoniaque tribasique, de soude, de chaux (bi et tribasique), des glycérophosphates de bismuth, de chaux, de fer, de magnésie, de potasse et de soude), du chlorhydrophosphate de chaux, des biphosphates (de soude et de potasse), du pyrophosphate de fer citro-ammoniacal, des métaphosphates (de potasse et de soude), du phosphate de manganèse, des lactophosphates de chaux, de bismuth, de soude et de potasse, de l'acide phosphorique, des carbonates (de potasse et de soude), des lactates (de cuivre, de manganèse et de strontiane), du bromure de strontium, du sulfovinate de soude, du salicylate de magnésie, du permanganate de chaux, du sulfate de manganèse, de l'hyposulfite d'ammoniaque, du saccharate de chaux et du sulfite de soude. Elle expose en outre un magnifique bloc de bismuth cristallisé. La maison A. Chanut (ancienne maison L. Crudenaire et A. Chanut), dont l'usine, les magasins, les bureaux sont situés 54 et 56, rue du Chemin Vert, à Billancourt et qui possède un dépôt à Paris (9, rue d'Elzévir), a été fondée en 1887. Son usine occupe une superficie de trois mille mètres carrés et est divisée en huit ateliers, trois laboratoires et quatre étuves. Elle possède deux chaudières à vapeur, une machine, une pilerie, un filtre presse et tout le matériel nécessaire à la préparation de ses produits dont le nombre s'élève à 1500 environ. Son personnel se compose de vingt cinq ouvriers. La maison Chanut a exposé pour la première fois en 1900. La beauté et la pureté de ses produits a été fort remarquée et le jury de l'Exposition lui a décerné une médaille d'argent.

La maison *Chassaing et Cie* (6, avenue Victoria, Paris) exposait des ferments physiologiques : « (pepsines, peptones, diastase, pancréatine) ; du phosphate de chaux, du bromure de potassium, de l'acide phénique et de l'acide phosphoglycérique. Donnons quelques détails sur ces divers produits :

1° *Pepsine.* — La pepsine découverte par Schwann en 1836 comme principe actif du suc gastrique a été préparée pour la première fois par Wasmann en 1839. Son procédé de préparation consistait à traiter la macération de la membrane glandulaire par le sous-acétate de plomb, à décomposer le précipite plombique par H^2S, à filtrer et à précipiter les liqueurs claires et acides ainsi obtenues par de l'alcool concentré. Ce procédé fut successivement modifié et amélioré par Vogel, par Bidder et Schmitt, par Dechamps d'Avallon, par Mialhe, par Wittich, par Brucke et par Boudault. Mais c'est à Büchner, que revient l'honneur d'avoir en 1867-1868 fait entrer la question dans une voie rationnelle. Büchner a été le premier en effet à envisager le problème de la fabrication de la pepsine sous le double point de vue que la science et l'industrie doivent toujours poursuivre : « la perfection et le rendement rénumérateur ». Et, tandis que jusqu'alors les producteurs de pepsine opéraient sur des estomacs entiers ou sur les produits du raclage de leur surface intérieure, Buchner songea à déterminer tout d'abord quelle était au juste la partie active de l'estomac. Et, de ses recherches, il conclut que la membrane muqueuse devait être séparée de la couche musculaire et qu'en outre la surface glandulaire ne devait pas être enlevée en totalité. En faisant macérer le magma ainsi obtenu dans l'eau, filtrant les solutions obtenues après acidification par HCl et évaporant à basse température, il obtint un produit actif et susceptible de se conserver à la condition de le placer dans un flacon bien bouché. Cette dernière condition presque impossible à remplir à cause des exigences journalières du débit empêcha l'utilisation pratique du produit de Büchner. Son idée fut par suite abandonnée pendant quelque temps et ne fut reprise que plus tard lorsque M. Chassaing lui eut conféré les qualités pratiques qui lui manquaient. Le procédé de préparation de la pepsine dû à M. Chassaing comporte plusieurs opérations dont nous ferons ici un exposé succinct.

M. Chassaing prend comme matière première des estomacs de porcs. Ces estomacs sont tout d'abord retournés pour en séparer les aliments qu'ils peuvent contenir puis lavés à grande eau. Cela fait, on en sépare les membranes muqueuses et on soumet ces membranes à un raclage superficiel et méthodique en insistant surtout les parties riches en glandes à pepsine. La pulpe ainsi obtenue est alors immergée dans de l'acide chlorhydrique dilué à 1,5 $^0/_{00}$, puis exprimée à travers une toile à mailles assez larges et lavée à plusieurs reprises avec une quantité d'eau suffisante pour que le liquide ajouté à l'eau d'immersion représente trois fois le poids de la pulpe employée,

On obtient ainsi un liquide très trouble que l'on maintient pendant six heures à une température de 35 à 40°, que l'on filtre soigneusement et rapidement sur du papier filtre et que l'on évapore à consistance sirupeuse. Après quoi, on le verse dans un dialyseur, on laisse dialyser pendant 12 à 24 heures et l'on évapore le liquide résiduel à consistance d'extrait sec.

On obtient ainsi un produit absolument soluble, inaltérable et dont le titre c'est-à dire le pouvoir digestif, variable suivant la durée de la dialyse atteint toujours au moins le chiffre 50 du Codex français et peut facilement arriver à 300, 500, 1 000 et même 1 500.

2° *Diastase.* — M. Chassaing avait exposé deux échantillons de diastase, l'un de diastase soluble et commercialement pure capable de transformer en glucose 3 000 fois son poids d'amidon, l'autre de diastase moins purifiée et susceptible de transformer seulement 50 fois son poids d'amidon.

3° *Pancréatine.* — On admet généralement que le suc pancréatique renferme trois ferments dont l'ensemble a reçu le nom de pancréatine, « un ferment agissant sur les matières albuminoïdes, la trypsine de Kühne, la caséase de Duclaux, un ferment capable de saccharifier l'amidon, l'amylase ou plutôt l'amylopsine et enfin une dernière zymase émulsionnant et saponifiant même les graisses », la stéapsine de Defresne.

Or, si l'on soumet les pancréatives du commerce à la série d'essais, nécessités par des fonctions zymotiques de si diverse nature, on ne tarde pas à s'apercevoir qu'aucune ne saponifie les graisses et que bien peu arrivent à les émulsionner complètement ; que leur pouvoir saccharifiant est quelquefois très faible et que finalement on a affaire à des trypsines impures plutôt qu'à l'ensemble appelé « pancréatine ».

Arriver à préparer ce produit avec toutes ses propriétés était donc un progrès à réaliser. En étudiant la question M. Chassaing arriva à se rendre compte que si les pancréas frais émulsionnent généralement les graisses, ce n'est qu'exceptionnellement qu'ils arrivent à les saponifier complètement et à les dédoubler en leurs principes constituants. Il en conclut par suite que la saponification complète des graisses par la pancréatine est due vraisemblablement à une action microbienne entièrement distincte de l'action physiologique du suc pancréatique. Il institua par suite pour vérifier expérimentalement sa théorie, une série de recherches qui tout en ne le conduisant pas à une solution définitive ont eu quand même pour résultat de lui permettre de séparer nettement la trypsine et l'amylopsine d'avec le résidu dans lequel doit se trouver le ferment de la saponification des corps gras. La trypsine ainsi obtenue a une puissance digestive égale à 100 fois son poids de fibrine.

4° *Peptones.* — M. Chassaing avait exposé trois types de peptones : la peptone granulée et la peptone spongieuse obtenues par action de la pepsine en solution chlorhydrique sur la viande de bœuf et la peptone sans albumose.

5° *Phosphoglycérate de chaux* (Neurosine). — L'acide phosphoglycérique a été découvert en 1846 par Pelouze qui le préparait en faisant agir l'acide phosphorique anhydre ou vitreux sur la glycérine. Gobley l'obtint à peu près à la même époque en partant de la lécithine de l'œuf. Lehmann observa sa présence dans les modifications pathologiques de la substance nerveuse, enfin Thudicum et Kingzett l'ont préparé en faisant boullir la képhaline avec de l'eau de baryte.

Tel était l'état de la question lorsque MM. Prunier et Portes frappés du rôle physiologique et thérapeutique qui semblait être dévolu aux dérivés de l'acide phosphoglycérique s'attachèrent à rechercher un procédé pratique de préparation du plus important des phosphoglycérates, « le phosphoglycérate de chaux ». Après de longues et patientes recherches, ils imaginèrent le procédé qui fit l'objet d'une communication à la Société de Pharmacie de Paris, communication qui fut lue à la dite Société dans sa séance du 7 mars 1894. Le procédé préconisé par MM. Prunier et Portes était pratique (et, commercialement, jusqu'ici il n'a pas été détrôné (voir Imbert et G. Belugou. *in. J. Ph. Ch.*, tome X, n° 12, 15 décembre 1899), mais l'acide phosphoglycérique qu'il permettait d'obtenir renfermait encore des traces d'acide phosphorique. Par la suite M. Prunier s'efforça de lui enlever ce dernier défaut et il y réussit complètement par un procédé qui reste un secret de fabrication.

M. Chassaing a obtenu pour ses divers produits de très nombreuses récompenses aux diverses expositions, et notamment : « sept médailles d'or » (Calcutta 1883, Nice 1883, Anvers 1885, Vienne 1883, Sydney 1888, Bruxelles 1895, Paris 1881) et deux médailles d'argent (Amsterdam 1883, Bruxelles 1897) et huit diplômes d'honneur (Havre, Louisville 1887, Bruxelles 1888, Dublin, Edimbourg, Vienne 1890, Scheveningen 1892, Rouen 1896). Il était hors concours aux expositions de Liverpool 1886, de Barcelone 1888 et de Chicago 1893) et membre du jury aux expositions de Paris 1885, 1886, 1888 et 1896, de Londres 1890, de Lyon 1894 et de Bordeaux 1895. M. Chassaing est chevalier de la Légion d'honneur depuis 1891 et officier de l'Instruction publique.

La maison *Chenal Douilhet et Cie* (22, rue de la Sorbonne, Paris), dont M. Douilhet, lauréat (médaille d'or) de l'école supérieure de pharmacie de Paris, dirige la fabrication, exposait une magnifique collection d'oxydes rares et de sels de métaux rares extraits des sables monazités de

la Caroline du Nord. Ce travail considérable a été fait avec la collaboration dévouée de M. Séquard, ancien élève de l'école de physique et de chimie de Paris.

Cette maison a obtenu un grand prix et M. Georges Chenal a été promu au grade de chevalier de la Légion d'honneur.

La composition de sables monazités est extrêmement complexe.

Elle peut s'exprimer à peu près comme suit :

Oxyde de thorium	ThO^2	4,62 °/₀
Silice	SiO^2	3.85 »
Acide phosphorique	P^2O^5	21,40 »
Oxyde d'étain	SnO^2	0,15 »
Alumine	Al^2O^3	1,32 »
Chaux	CaO	0,83 »
Magnésie	MgO	0,11 »
Oxyde de fer	Fe^2O^3	4,75 »
Oxyde d'urane	traces non dosées	
Oxyde de manganèse	» »	»
Acide tantalique	Ta^2O^5	7,80 »
Acide titanique	TiO^2	4,46 »
Zircone	ZrO^2	0,98 »
Oxydes de Ce, La, Pr, Ne, Sa, etc.	M^2O^3	49,35 »
		99,62 °/₀

Ces sables ont été soumis à une série de traitements qui ont permis de les scinder en trois parties, renfermant :

La première, de l'oxyde de thorium impur titrant 70 °/₀ et représentant les 6/100 du minerai.

La seconde, de l'oxyde de cérium titrant 95 °/₀ et représentant les 25/100 du minerai.

Et la troisième (représentant 1/5 du minerai) les autres oxydes.

La purification des deux premières parties a permis à ces industriels l'obtention de divers dérivés du thorium et du cérium, parmi lesquels nous citerons : l'oxyde de thorium, le nitrate de thorium cérifère pour l'éclairage à incandescence, l'oxyde cérique (poudre jaune) et le sulfate céreux. Ce dernier produit est dimorphe et cristallise tantôt en octaèdres et tantôt en aiguilles.

Quant à la troisième partie, ces chimistes l'ont soumise à un travail de séparations, consistant en cristallisations fractionnées (environ 7 000) des nitrates doubles ammoniacaux et magnésiens (méthode de Demarçay) dans l'acide nitrique de concentration convenable. Ils ont réussi à séparer ainsi successivement : le lanthane, les terres de l'ancien didyme (praséodyme, néodyme, samarium), les terres yttriques à poids atomique élevé et l'yttria. Donnons quelques détails sur ces différents composés :

1° *Lanthane.* — L'oxyde de lanthane pur est blanc, il est rosé s'il renferme des traces de praséodyme. Le sulfate de lanthane cristallise très difficilement en fines aiguilles brillantes.

2° *Terres de l'ancien Didyme.* — L'ancien didyme était un mélange en proportions variables de praséodyme, de néodyme, de samarium et même de lanthane. Les oxydes en étaient bruns ou couleur rouille et les solutions de sels d'un rose sale plus ou moins foncé. Certains échantillons renfermaient du gadolinium.

3° *Praséodyme.* — L'oxalate de praséodyme est d'un vert tendre. Calciné à l'air, il fournit le peroxyde qui est noir. En réduisant celui-ci par un courant d'hydrogène, on obtient le protoxyde de couleur vert jaunâtre. Les nitrates doubles ammoniacaux et magnésiens et le sulfate de praséodyme sont magnifiquement cristallisés. Par action de l'acide sulfurique sur le peroxyde de praséodyme, il se dégage de l'ozone.

Néodyme. — L'oxalate de néodyme est d'un rose lilas pur. Calciné, il fournit un oxyde bleu clair. Le nitrate de néodyme cristallise en beaux cristaux violets, le sulfate de néodyme se présente sous forme de magnifiques cristaux rouge violet. Le nitrate double d'ammonium et de néodyme est rouge violet, le nitrate double de magnésium et de néodyme est rose lilas clair.

Samarium. — La samarine est une des terres les plus rares. Elle est d'un blanc crémeux. L'oxalate de samarium est blanc, le nitrate jaune, le nitrate double magnésien est jaunâtre.

Gadolinium. — La gadoline pure n'a pas encore été isolée jusqu'à présent et il est probable que sous peu elle sera dédoublée.

M. Demarçay a, en effet, signalé l'existence entre le samarium et le gadolinium d'un élément nouveau, le Σ (M. Demarçay a même isolé un nouvel élément, l'uropium, qu'il avait désigné Σ) remarquable par les spectres magnifiques qu'il fournit.

Terres yttriques à poids atomatiques élevés. — Ces terres sont colorées en jaune, elles renferment les oxydes d'holmium de terbium, d'erbium, d'ytterbium, de thulium et de dysprosium.

Yttria. — L'yttria s'extrait des dernières eaux-mères incristallisables des nitrates doubles magnésiens. Il est très difficile de la préparer à un état d'absolue pureté.

La maison *Eugène Déjardin* (109, boulevard Haussmann, Paris) exposait de l'extrait de malt et de la micodermine. Elle a obtenu une médaille d'or.

Delpech (23, rue du Bac, Paris), membre de la Société de pharmacie, exposait des *capsules* à l'extrait éthéré de cubèbe (ces capsules expérimentées en 1861 par Constantin Paul, médecin des hôpitaux, ont fait l'objet d'un mémoire présenté, en 1871, aux Sociétés de Médecine pratique et de Thérapeutique de Paris); des *produits pharmaceutiques tirés de l'eucalyptus; des pilules au podophyllin;* des *pilules* et de la *solution à la peptone hydrargyrique ammonique* (préconisées par Martineau comme traitement spécifique).

Ces diverses préparations, dont les trois premières ont pris place dans le Codex, ont été récompensées par de nombreuses médailles aux expositions de Vienne 1878, de Paris 1878, 1889 et 1900, de Chicago, 1893, et de Moscou, 1891. A l'Expositions universelle de Paris (1900), la peptone hydrargyrique ammonique a obtenu une médaille d'argent.

M. Henri Dubois, pharmacien de première classe (2, rue de Logelbach, Paris), exposait du créosal, appelé encore tanol ou tanosal, du picrol (diodorésorcine monosulfonate de potasse), du phosphate de gaïacol, du succinate de gaïacol, du boracol (solutions alcooliques de thymol, acide benzoïque, acide borique) et un antidiabétique.

La maison *Emile Dubosc* (17, Passage Duranton, Paris) exposait de l'acide acétique obtenu par un nouveau procédé breveté qui fournit un acide plus pur que celui obtenu par les procédés anciens; des acétates de plomb, de soude, de chaux et de cuivre, etc., des sels de quinine, des tartrates, des citrates, du kermès, des lactates, des valérianates, des glycérophosphates et des phosphates, etc., etc.

Cette maison a été fondée en 1837 par MM. Thiboumery et Dubosc pour la fabrication des produits chimiques utilisés en pharmacie. Elle a porté successivement les noms : « Dubosc et Cie; Dubosc frère et Subert; E. Dubosc et Subert et enfin E. Dubosc. La maison et l'usine, bâtie sur un terrain de 13 000 mètres carrés, a un entrepôt hors Paris, à Issy-les-Moulineaux pour les substances soumises aux droits d'octroi et deux dépôts situés l'un à Roubaix et l'autre à Rouen, pour l'acide acétique industriel et les acétates. Parmi les nombreux produits qu'elle fabrique, nous citerons: les produits chimiques pour la pharmacie (alcaloïdes, produits purs de laboratoire, produits synthétiques, etc.); les produits pharmaceutiques; les produits pour la médecine vétérinaire et les produits pour la teinture et l'industrie (acide acétique, acétates, etc.). Elle a reçu de nombreuses récompenses aux expositions, notamment deux médailles de bronze (Paris, 1855 et Londres, 1862), trois médailles d'argent (Paris, 1867, 1878 et 1889) et deux médailles d'or (Paris, 1889 et 1900) grand prix.

La maison *Egasse et Bouyé* (1, Place de l'Estrapade, Paris) exposait des extraits organiques liquides en flacons et en ampoules et des extraits organiques secs. Elle a obtenu une médaille d'argent. Cette maison possède un laboratoire de produits physiologiques fondé en 1892 et a été autorisé par décret présidentiel du 26 janvier 1896 à fabriquer les produits physiologiques de Brown-Séquard et d'Arsonval.

La maison *Fèvre Alland et Cie* (Le Pecq, Seine-et-Oise) exposait des produits chimiques et des produits pharmaceutiques.

Cette maison, fondée en 1896, s'est occupée à l'origine presque exclusivement de la fabrication de l'antipyrine. Par suite de l'abaissement du prix de ce produit, elle en a cessé la fabrication en octobre 1898 et l'a remplacée par celle de la saccharine. Cette nouvelle fabrication l'a amené à entreprendre la fabrication des divers chlorures de phosphore (trichlorure, pentachlorure et oxychlorure) et celle de l'acide phosphorique anhydre. La maison Fèvre Alland fabrique également divers alcaloïdes et principes actifs des végétaux, les cacodylates de soude, de potasse, de chaux, de magnésie, de mercure, d'argent, de lithine, de quinine, de gaïacol, de cocaïne et de fer, le permanganate de chaux, la méthylacétanilide, le salol, le benzonaphtol, le chlorure d'acétyle, le chlorure de benzoyle, l'acide monochloracétique, les gommes solubilisées faites avec les gommes insolubles dites de Bassorah et divers apprêts à base de fécule (veloutine, gélatoïde, etc.). Sa production journalière est notamment de 6 à 800 kilogrammes de gomme soluble, de 6 à 800 kilogrammes de veloutine, de 400 kilogrammes de gélatoïde, de 90 à 100 kilogrammes de chlorures de phosphore et de 90 à 100 kilogrammes d'acide phosphorique anhydre.

La maison Fèvre Alland et Cie est constituée en société en commandite au capital de 180 000 francs. Depuis le 1[er] février 1901, sa raison sociale a été transformée en « Fèvre et Cie ».

Cette maison a installé ses diverses fabrications dans son usine du Pecq. Cette usine est actionnée par une chaudière semi-tubulaire de 80 chevaux et un moteur de 25 chevaux.

La maison Fèvre et Cie a exposé pour la première fois en 1900. Elle a obtenu une médaille d'or.

M. Louis Finck, directeur du laboratoire de chimie physiologique de Vanves (170, rue de Vanves, Seine) exposait de la pepsine, de la pancréatine, de la diastase, des peptones, de la poudre de viande et de l'hémoglobine. Il a obtenu une médaille d'argent à l'Exposition de Bruxelles, de 1897.

La maison *Eugène Fournier* (21, rue Saint-Pétersbourg, Paris) exposait des solutions glycérophosphatées pour injections hypodermiques. Elle a obtenu deux médailles de bronze (Paris, 1889 et 1900).

La maison *Fouquier et Meilhac* (171, rue d'Allemagne, Paris) exposait des produits pharmaceutiques divers. Elle a obtenu une médaille d'or.

La maison Fumouze-Albespeyres, *Fumouze frères Succ* (78, rue du Faubourg Saint-Denis, Paris), exposait une intéressante collection de produits pharmaceutiques. Elle était hors concours.

Cette maison a été fondée en 1804, par M. Albespeyres, pharmacien à Paris et grand-père des propriétaires actuels. C'est à M. Albespeyres qu'est due l'invention du papier épispastique qui porte son nom.

Après la mort de M. Albespeyres, son gendre, M. Fumouze-Albespeyres, lui succéda et ajouta à la fabrication du papier d'Albespeyres, celles du vésicatoire d'Albespeyres et des capsules Raquin. En 1865, M. Fumouze-Albespeyres s'associa avec son fils aîné, et depuis 1873 la maison est dirigée par ses deux fils, MM. les docteurs A. et V. Fumouze, pharmaciens de première classe.

Aux anciens produits de la maison, MM. Fumouze frères ont adjoint successivement les produits antiasthamatiques de Barral : le sirop et les autres produits du Dr Delabarre, les pilules et la poudre Lartigue, le sirop et la pâte Berthé. Enfin, depuis 1893, la maison prépare les topiques (ovules, pessaires, suppositoires, crayons, bougies), inventés par M. Chaumel.

La maison Fumouze frères occupe une cinquantaine d'ouvriers et d'employés. A la tête de leur usine de l'île Saint-Denis est un pharmacien de première classe, interne des hôpitaux de Paris, élève de l'Institut Pasteur.

Les spécialités de cette maison présentent beaucoup d'interêt; aussi croyons-nous devoir donner quelques détails à leur sujet.

1° *Le papier et vésicatoire d'Albespeyres.* — Ces produits sont préparés avec l'extrait et la poudre titrés d'insectes vésicants ; aussi renferment-ils toujours la même quantité de principe actif et présentent-ils une grande régularité dans leur action.

2° *Capsules de Raquin.* — Les capsules Raquin sont constituées par une enveloppe de gluten renfermant dans son intérieur divers médicaments (copahu, copahivate de soude, cubèbe, goudron, rétinol, naphtol, salol, ichthyol, protoiodure de mercure, santal, térébenthine). Cette enveloppe reste intacte dans l'estomac et ne se dissout que dans l'intestin grêle. C'est ce qui permet à ces capsules d'être tolérées par les estomacs même les plus délicats.

3° *Papier et cigares antiasthmatiques de Barral.* — Ces préparations sont faites avec des feuilles de papier préalablement trempées dans une solution de principes actifs. Le papier et les cigares brûlent facilement mais lentement et sont d'un emploi avantageux dans le traitement de l'asthme.

4° *Produits du Dr Delabarre.* — Ces produits sont, pour la plupart, destinés à la pratique dentaire. A signaler notamment le sirop Delabarre — mélange de miel, de safran et de tamarin — qui, employé en frictions sur les gencives, facilite la sortie des dents et évite les accidents de la première dentition.

5° *Pilules Lartigue.* — Les pilules,à base de colchique,de quinine et de digitale,sont employées depuis plus d'un demi-siècle, dans le traitement de la goutte.

6° *Poudre Lartigue.* — Cette poudre, à base de lithine, de soude et d'acide benzoïque est employée dans le traitement de la diathèse arthritique.

Sirop Berthé et pâte Berthé. — Le sirop Berthé contient 15 milligrammes de codéine par 21 grammes de sirop. La pâte Berthé contient 1/2 milligramme de codéine par morceau de pâte. Ces deux produits sont utilisés comme calmants, soporifiques, antinévralgiques et pectoraux.

Topiques Chaumel. — Ils se divisent en ovules, pessaires, suppositoires, crayons et bougies — simples et médicamenteux. Les topiques simples sont constitués par de la glycérine associée à un corps gélatoïde et se présentent sous forme de masses de forme déterminée, molles, élastiques et transparentes. En associant à la masse constitutive de ces topiques divers médicaments, on obtient les topiques Chaumel médicamenteux. Ces topiques sont d'un précieux secours dans le traitement des affections des organes pelviens et de l'urèthre. Les suppositoires sont très employés contre la constipation et comme support des médicaments qu'on désire faire absorber par la muqueuse rectale.

L'on voit, d'après ce qui précède, que la maison Fumouze frères possède un ensemble de spécialités vraiment dignes d'intérêt et qu'elle peut être envisagée comme une des plus importantes maisons françaises de produits pharmaceutiques spécialisés.

Elle a obtenu une médaille de bronze à l'Exposition de 1878, une médaille d'argent et une médaille de bronze à l'Exposition de 1889 et elle était hors concours et membre du jury à celle de 1900.

En outre, M. A. Fumouze est officier de la Légion d'honneur, président de la Chambre de

Commerce de Paris, président honoraire de la Société de prévoyance des Pharmaciens de France et trésorier de l'Association générale des pharmaciens de France. M. V. Fumouze, chevalier de la Légion d'honneur, président honoraire de l'Union des fabricants pour la protection de la propriété industrielle a été élu président du Congrès international de l'industrie et du commerce des spécialités pharmaceutiques en 1900.

La maison *Galbrun père et fils* (4, rue Beaurepaire, Paris) exposait de l'iodalose (solution titrée de peptonio ou iode physiologique assimilables. Elle a obtenu une médaille d'argent.

M. *N. A. Hélouis*, Conflans, Seine-et Oise) qui exposait du vanadium et des dérivés de ce métal a obtenu une médaille d'or.

Le vanadium, entrevu en 1801 par Del Rio, professeur de Minéralogie, à Mexico, fut découvert par Sefström dans un fer de Suède provenant du mont Taberg. Sefström lui donna le nom de vanadium (de Vanadis, divinité scandinave).

Le vanadium, longtemps considéré comme voisin du chrôme et du molybdène, a, d'après les recherches de Roscoe, sa véritable place à côté du phosphore et de l'arsenic. Les principaux minerais qui en renferment sont: la vanadinite ou plomb vanadifère (chloro-vanadate de plomb), la déchénite (vanadate de plomb zincifère), la chiléite (vanadate de plomb cuprifère), la calco-vanadite (vanadate de chaux) la pulchérite (vanadate de bismuth), la carnotite (vanadate d'urane potassique), la volborthite (vanadate de cuivre hydraté). En outre, certains minerais de fer contiennent de petites quantités de vanadium, notamment les minerais de fer oolithiques et pisolithiques; les bauxites, le rutile, la pechblende, etc. Certaines argiles, comme celles de Gentilly, de Forge-les-Eaux, de Dreux, etc., renferment aussi du vanadium; les scories du Creusot en renferment, d'après MM. Witz et Osmond, environ 1 °/₀. Enfin, le vanadium se trouve à l'état de sulfure double de vanadium et de fer dans les cendres que laisse l'anthracite des mines de Yauli, de la grande Cordilière du Pérou. C'est de ces cendres que M. Hélouis retire le vanadium qu'il livre au commerce. La composition de ces cendres complètement grillées varie dans les limites suivantes :

Acide vanadique	de 35 à 55 °/₀
Sesquioxyde de fer	de 14 à 25 »
Chaux et magnésie	de 10 à 13 »
Silice	de 15 à 30 »
Zircone	Traces à 0,6 »
Résidu insoluble	de 1,8 à 4 »

Pour en extraire le vanadium, ces cendres sont soumises à un lessivage à la soude caustique (dans la proportion de 25 °/₀ de soude caustique pour 70 °/₀ d'acide vanadique contenu dans les cendres). Cette lessive additionnée d'eau en quantité suffisante est soumise à l'ébullition pendant 2 heures environ, puis filtrée sur toile d'amiante. La soude dissout la majeure partie de l'acide vanadique ainsi qu'une petite quantité de silice et d'alumine. La partie insoluble restée sur filtre est soumise à un deuxième lessivage à la soude, de manière à enlever tout l'acide vanadique qu'elle peut encore contenir. Il arrive assez souvent que le métavanadate de soude ainsi obtenu est en partie réduit en hypovanadate facile à reconnaître à la coloration verdâtre de la liqueur. Il suffit d'y ajouter dans ce cas un peu d'eau oxygénée ou quelques grammes de bioxyde de sodium pour peroxyder le sel vanadique et obtenir la nuance jaune paille normale. Les liqueurs filtrées sont ensuite réunies et neutralisées exactement par $HAzO^3$ faible, puis évaporées à sec pour insolubiliser la silice. Le sel est repris par l'eau bouillante et la solution est additionnée d'ammoniaque qui précipite l'alumine. Une nouvelle filtration donne une solution assez pure de vanadate sodique. On ajoute enfin du chlorhydrate d'ammoniaque en cristaux en quantité suffisante pour précipiter tout le vanadium à l'état de métavanadate d'ammoniaque insoluble dans une solution saturée de sel ammoniac (la soude passe à l'état de NaCl). Le sel de vanadium est jeté sur filtre, on le lave d'abord avec une solution saturée de chlorhydrate d'ammoniaque qui entraîne la majeure partie du chlorure de sodium. On le comprime ensuite et on le sèche jusqu'à 110° pour l'insolubiliser, ce qui permet de le laver à l'eau froide pour dissoudre et entraîner tout le chlorure de sodium qu'il peut encore contenir. Le vanadate d'ammoniaque, débarrassé du sel de soude, est ensuite lavé avec une eau légèrement acidulée par $HAzO^3$, ce qui en facilite considérablement la calcination ultérieure. On le place alors sur une tôle et on le chauffe jusqu'au rouge naissant en le remuant constamment afin d'éviter son contact avec le fer. On obtient ainsi l'acide vanadique VO^5, qu'on fait fondre dans une capsule et laisse cristalliser par refroidissement. Il peut servir de point de départ à la fabrication des divers composés du vanadium.

Le vanadium a reçu des applications en métallurgie et en thérapeutique. En métallurgie, il est utilisé pour produire des alliages blancs ductiles (ferroaluminiumvanadium, ferrovanadium, ferronickelvanadium, ferrochromevanadium, ferromolybdènevanadium, cuivre aluminiumvanadium et cuivrevanadium). En thérapeutique, il est utilisé sous forme de Vanadioseptol dans le traitement de la tuberculose. Il agit comme stimulant et comme oxydant sur l'organisme.

Le vanadium pourrait, en outre, être utilisé à la transformation en acide fumant et anhydre

de l'acide des chambres de plomb (pli cacheté déposé à la Société d'encouragement le 27 octobre 1899). Un grand avenir est donc réservé à ce métal.

M. *Hézard*, administrateur délégué de la Compagnie des Salines et Thermes Salins de Briscous-Biarritz et fermier des Salines et de l'Etablissement Thermal des Salies de Béarn exposait, dans la classe 87, des eaux provenant des sources thermales de Salies et des sels extraits de ces eaux par évaporation et dans la classe 111, du sel et des eaux thermales provenant des Thermes Salins de Briscous-Biarritz. Il a obtenu une mention honorable.

M. *Jolly*, pharmacien de première classe (64, boulevard Pasteur, Paris) exposait du phosphate de fer extrait d'un litre de sang de bœuf, du phosphate de fer en poudre soluble, des phosphates de fer insolubles bleus verts et jaunes (suivant la teneur en phosphates de protoxyde et de sesquioxyde), des pyrophosphates de fer bruns et rouges, du phosphate potassico-sodique, du phosphate sodico-ammonique (antidiabétique), de l'acide phosphovinique, des phosphovinates de potasse, de soude et de chaux, du phosphovinate d'or, des solutions titrées de phosphovinate d'or dans un excès d'acide phosphovinique pour le traitement des maladies nerveuses, de l'acide glycérophosphorique, des glycérophosphates neutres de potasse et de soude, du vin iodophosphaté du Dr Foy et des pilules iodophosphatées du Dr Foy. C'est en 1873 que M. Jolly a commencé ses recherches sur le rôle des phosphates dans les organismes vivants. Parallèlement aux recherches de chimie biologique, M. Jolly a étudié également les applications à la thérapeutique des phosphates physiologiques obtenus à partir de l'acide orthophosphorique (orthophosphates de fer, de soude, de potasse, de chaux et de magnésie) et il a expérimenté la combinaison étheroacide de l'acide phosphorique avec l'alcool (acide phosphovinique). M. Jolly a été conduit à étudier l'action sur l'organisme de l iode et de l'or, agents fortement antiseptiques, antimicrobiens et antitoxiques. La conclusion de ses recherches est que l'iode est un agent puissant dans le traitement de la phtisie (1) et le phosphovinate d'or dans les affections nerveuses graves.

M. Jolly a donné l'exposé de ses recherches sur cette question dans un volume intitulé *Eléments de thérapeutique générale basée sur la pathologie cellulaire*. A l'Exposition Universelle de 1900 il a obtenu une médaille d'argent.

La maison *Louis Josset* (6, boulevard Arago, Paris) exposait de l'hémopeptone.

La maison *Alfred Lamouroux* (150, rue de Rivoli, Paris) exposait de l'apiol et du baume d'argent. Elle a obtenu une médaille d'argent.

La maison *H. Lelièvre* (Sourdeval, Manche) exposait de la poudre, des cigarettes et de la liqueur antiasthmatiques et divers baumes, lotions et topiques, etc., etc.

La maison *Maurice Leprince* (24, rue Singer, Paris) exposait : de la chrysarobine, de la cascarine de l'acide chrysophanique et de l'émodine, extraites de l'écorce de Rhamnus Purshiana, du cacodylate de soude, du cacodylate de sesquioxyde de fer à 22 % de fer, du cacodylate de gaïacol et des préparations spécialisées.

M. Maurice Leprince était hors concours et membre du jury de la classe 54.

La maison *Paul Macquaire et Cie* (4, quai du Marché-Neuf, Paris) exposait des peptones, des pancréatines, de la farine maltée, de la maltéine, des pepsines et des diastases. Elle a obtenu une médaille d'or.

La maison *Martignac et Lasnier* (6, boulevard Richard Lenoir, Paris) exposait de la digitaline cristallisée Nativelle. Elle a obtenu une médaille d'argent.

La maison *L. Midy* (113, faubourg Saint-Honoré, Paris) exposait du « cascara » (extrait hydroalcoolique de Rhamnus purshiana privé d'huile essentielle et de résine) ; de la « cocaïne » ; de la « kola » ; de la « piperazine » ; du « colchi-sal », obtenu en dissolvant la colchicine dans le salicylate de méthyle naturel (essence de Betula lenta) ; du bétulol (liniment à base d'essence de betula lenta ; du « strontium bromuré, ioduré, lactique ».

Cette maison est dirigée, depuis 1873, par M. L. Midy, pharmacien de première classe, qui a pris la suite de M. L. Dusart. Elle a obtenu une médaille d'argent à l'Exposition Universelle de Paris, 1900.

La maison *R. Millot et L. Sainclivier* (49, rue de Bitche, Courbevoie, Seine) exposait divers alcaloïdes. Elle a obtenu le rappel de sa médaille d'argent de 1889.

La maison *J. Mousnier et Cie* (30, rue Houdan, Sceaux) exposait des dragées anti-nerveuses du Dr Gélineau, du vin d'Anduran, de l'élixir de Quentin et des médicaments préparés pour injections hypodermiques. Elle a obtenu une mention honorable à l'Exposition Universelle de 1900. Cette maison fut fondée à Saujon (Charente-Inférieure) en 1872 et transportée à Sceaux, en 1882.

---

(1) Faisons remarquer aux rédacteurs de cette note que le sirop d'iodure d'amidon soluble introduit dans la thérapeutique par le Dr Quesneville, en 1850, un quart de siècle avant les recherches de M. Jolly, fut expérimenté avec succès par les praticiens de cette époque, dans la diathèse scrofuleuse et tuberculeuse des enfants et des adultes. Il fut toujours préféré à l'huile de foie de morue et aux iodures de fer et de potassium.

La *Nouvelle Société française du Lysol* (22, place Vendôme, Paris) exposait du Lysol et des dérivés du Lysol. Elle a obtenu une mention honorable. Cette société s'occupe spécialement de la fabrication du Lysol. Ce produit antiseptique se prépare en chauffant le crésylol (obtenu par rectification entre 195 et 205° des huiles lourdes du goudron de houille) avec un mélange d'huile de lin, de résine et de potasse. Il constitue un liquide brun, huileux, limpide à odeur de créosote.

Le Lysol se mélange à l'éther de pétrole et un mélange à volumes égaux de Lysol et d'éther de pétrole additionné d'eau donne une solution limpide.

Il se mélange également en toutes proportions au sulfure de carbone.

Il est utilisé dans la pratique vétérinaire, et a été préconisé contre le phylloxera.

La *Pharmacie Centrale de France*, Charles Buchet et Cie (21, rue des Nonnains d'Hyères et 7, rue de Jouy, Paris) exposait dans sa vitrine de la classe 87. une collection très complète des divers produits chimiques et alcaloïdes utilisés en pharmacie (digitaline cristallisée $(C^4H^9O^2)^n$ atropine $C^{17}H^{23}AzO^3$, pipérine $(C^{17}H^{19}AzO^3)$, picrotoxine $(C^{45}H^{50}O^{19})$, absinthine $(C^{40}H^{29}O^9)^n$, sparteine $(C^{15}H^{26}Az^2)$, quassine $(C^{20}H^{26}O^6)$, méthysticine $(C^{15}H^{14}O^5$ ou $C^{16}H^{18}O^5)$,colombine $(C^{21}H^{22}O^7)$, hélénine (C^6H^8O), paracotoïne, cotoïne $(C^{22}H^{18}O^6)$, arbutine $(C^{12}H^{16}O^7)^2 + H^2O)$, salseparine, cantharidine $(C^{10}H^{12}O^4)$, cocaïne $(C^{17}H^{21}AzO^4)$, caféine $(C^8H^{10}Az^4O^2 + H^2O)$, chrysarobine (acide chrysophanique $C^{30}H^{26}O^7)$, bromure d'éthyle C^2H^5Br, acétate d'amyle $C^5H^{11}OOC - CH^3$, valérianate d'amyle $C^5H^{11} - COO - C^5H^{11}$, butyrate d'éthyle $C^4H^9COOC^2H^5$, bromure d'éthylidène $CH^3 - CHBr^2$, benzoate d'éthyle $C^6H^5 - COOC^2H^5)$, eucalyptol $(C^{18}H^{18}O)$, eugénol $(C^{10}H^{12}O^2)$,

apiol $(C^{12}H^{14}O^4)$, terpinol $\left((C^{10}H^{16})^2H^2O\right)$, succinimide $C^2H^4\left\langle\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right\rangle AzH$, glycocolle $\left(\begin{matrix}CH^2AzH^2\\ |\\ COOH\end{matrix}\right)$,

tétrachloroquinone $C^6O^2Cl^4$, nitrosodiméthylaniline $(CH^3) = \underset{\underset{Cl^2}{|}}{Az} = C^6H^4 = Az.OH$, tribromophénol

$(C^6H^2Br^3OH)$, azobenzène $(C^6H^5 - Az = Az - C^6H^5)$, oxalate de méthyle $(CH^3 - COO - COO - CH^3)$, iodure de cyanogène CAzI, sesquichlorure de carbone C^2Cl^6, etc., etc. La Pharmacie Centrale de France fondée par Dorvault, en 1852, et réunie à la maison Menier, en 1867, est la plus importante fabrique française de produits chimiques pharmaceutiques. Elle est la propriété de pharmaciens qui possèdent ensemble 7 000 000 de francs en actions de 500 francs, 3 000 000 de francs en actions de 500 francs sont réservés, d'autre part, à leurs veuves ou héritiers directs. Son capital est, par suite, de 10 millions dont plus de la moitié (5 600 000 fr.) est représenté par des immeubles qu'elle possède à Paris (21, rue des Nonnains d'Hyères et 7, rue de Jouy), à Saint-Denis (avenue de Paris) et à Lyon (rue Sainte-Marie-des-Terreaux).

Elle a été dirigée par Dorvault de 1852 à 1879 et par Em. Genevois de 1879 à 1889. Actuellement, M. Charles Buchet en est seul gérant responsable. Elle possède un journal scientifique très important, l'*Union pharmaceutique*, ainsi qu'un journal annexe, le *Bulletin commercial*. Ces deux publications ont 8 000 abonnés.

Le centre commercial de la Pharmacie centrale de France est à Paris, 21, rue des Nonnains d'Hyères. L'usine qu'elle exploite se trouve à Saint-Denis. Construite en 1864, par Menier, elle occupe actuellement une superficie de 26 000 mètres carrés de terrain et constitue le plus vaste établissement de produits chimiques pharmaceutiques français. Elle possède 7 générateurs de 400 chevaux de force qui consomment 10 tonnes de charbon par jour et 60 mètres cubes d'eau à l'heure. Elle possède en outre d'importantes installations pour la préparation de la plupart des produits chimiques médicinaux. Les sels de magnésie et la magnésie calcinée y sont fabriqués en partant d'un hydrocarbonate naturel. Les sous produits sont utilisés pour la production du bicarbonate et du sulfate de soude. La production du kermès nécessite un vaste outillage en raison des grandes quantités de liquides mises en œuvre. La fabrication du calomel comprend un four destiné à la transformation du mercure en sulfate, une chambre de condensation pour le calomel et un système d'appareils de lavage et d'essorage pour la purification de ce produit. Un grand atelier sert à la production du chloral qui est obtenu par l'action du chlore sur l'alcool fort et la rectification des produits formés. Le fer réduit par l'hydrogène est préparé dans des fours aménagés à cet effet et la production de l'hydrogène fournit des liqueurs employées ultérieurement dans la fabrication des sels de fer. Des installations spéciales permettent la production régulière des sels de fer en paillettes (citrate, tartrate, pyrophosphates, etc.), des phosphates de chaux, des glycérophosphates, des lactophosphates, des divers sels de mercure, de l'iodoforme (obtenu par action de l'iode sur l'acétone), des bisulfites alcalins, du salicylate et du sous nitrate de bismuth et des iodures et bromures alcalins. Enfin des laboratoires spéciaux récemment installés suivant les derniers progrès de la science, servent à la préparation des produits chimiques purs pour laboratoires, des produits de synthèse organique, des éthers. des alcaloïdes, des glucosides, des extraits organiques et, en particulier, du sulfate et des divers autres sels de quinine.

La production annuelle de la Pharmacie Centrale de France est de

410 000	kilogs de produits chimiques dits industriels d'une valeur de	900 000 francs
18 000	» » » de petite fabrication et d'alcaloïdes d'une valeur de.	150 000 »
470 000	» » pharmaceutiques sans sucre d'une valeur de	1 400 000 »
220 000	» » » avec sucre (confiserie) d'une valeur de . . .	1 000 000 »
4 000	» de sels de quinine.	300 000 »

Son chiffre d'affaires s'élève à 12 millions environ. Son personnel se compose de 415 hommes, 175 femmes, 24 voyageurs, 7 représentants et 5 directeurs.

Elle a obtenu de très nombreuses récompenses aux expositions, notamment : 8 médailles d'or Paris, 1855, 1867 (2 médailles), 1878), Liverpool 1886, Lyon 1886-87, Le Havre 1887, Barcelone 1888); 4 diplômes d'honneur Amsterdam 1893 et 1895, Anvers 1885, Edimbourg 1890) et 4 grands prix (Anvers 1894, Paris 1889 et 1900 et Bruxelles 1897). Elle était hors concours et son directeur membre du jury aux expositions de Lyon 1894 et de Londres 1890 et de Rouen 1896 et membre du comité d'admission et d'installation aux expositions de Moscou 1891, de Chicago 1893 et de Bruxelles 1897.

M. Charles Buchet était président du jury du groupe 22 à l'exposition de Bordeaux de 1895. Il a été nommé chevalier de la Légion d'honneur le 10 juin 1896.

La *Pharmacie centrale du Nord* (132, rue Lafayette, Paris) exposait divers produits pharmaceutiques et notamment du fer dialysé Bravais et du fer Gaffard (protosel à acide organique) a obtenu de nombreuses récompenses aux expositions.

La maison *Pennes, fils et Boissard* (2, rue de Latran, Paris) exposait du sel de J. A. Pennes pour bains et du vinaigre antiseptique.

La maison Pennes fils et Boissard a obtenu une médaille de bronze pour son exposition.

La maison *Pointet et Girard* (Paris, 2, rue Elzévir), avait une exposition qui offrait le caractère d'une industrie pharmaceutique dans ses productions les plus intéressantes.

Les diverses branches de l'industrie de cette maison sont en effet représentées par un choix remarquable de produits d'un réel intérêt et aux formes de cristallisation les plus pures et les plus variées.

L'industrie de la quinine occupe dans cette exposition une large place ; elle est représentée par une trentaine de sels au nombre desquels nous citerons : le sulfate, le bisulfate, le bichlorhydrate, le bibromhydrate, le cacodylate, le glycérophosphate, l'hypophosphite, le valérianate, le citrate de fer et quinine, la cinchonine cristallisée, l'acide quinique, etc.

Les autres branches de l'industrie de MM. Pointet et Girard, embrassent la chimie minérale et organique dans toutes ses applications à la pharmacie. Quelques produits exposés méritent une mention spéciale ; ce sont parmi les produits nouveaux, l'acide cacodylique et les divers sels qui en dérivent, les glycérophosphates de chaux, de soude, de fer, etc.

D'autres produits sont, au point de vue cristallographique, extrêmement remarquables ; citons notamment : l'iodoforme en cristaux isolés, le nitroprussiate de soude, le biphosphate de chaux cristallisé.

Enfin, la chimie spéciale des alcaloïdes est, indépendamment de ses représentants dans le groupe de la quinine, représentée par de beaux spécimens de produits, entre autres divers sels de caféine, de la cantharidine cristallisée, de la digitaline cristallisée, de la quinine cristallisée, etc.

Cette exposition a été unanimement appréciée à sa valeur et quant à l'œuvre accomplie par MM. Pointet et Girard dans l'édification de leur intéressante industrie, elle a obtenu une juste récompense dans l'attribution qui lui a été faite de la *Médaille d'or*.

La maison *Poulenc frères* (92, rue Vieille-du-Temple, à Paris), exposait des produits chimiques pour l'analyse, la pharmacie et l'industrie.

A la classe 12, elle exposait également des produits pour la photographie, à la classe 24, des appareils de sa fabrication et brevetés par elle pour l'électrochimie et l'analyse électrolytique ; à la classe 72, des produits colorants, des émaux couleurs vitrifiables et lustres pour la céramique ; à la classe 63, des produits et réactifs destinés aux laboratoires des mines.

Elle a obtenu un diplôme d'honneur à la classe 37, un autre à la classe 12 et trois médailles d'or aux classes 24, 63 et 72.

Fondée en 1827 par M. Wittmann, cette maison d'importance très restreinte au début, a dû son premier développement à l'initiative de M. Etienne Poulenc, père des propriétaires actuels.

Après avoir fait de brillantes études pharmaceutiques, il entra dans la maison à titre d'associé, dès qu'il eut obtenu le grade de Pharmacien de première classe.

Il mit à son service ses connaissances techniques et ses rares aptitudes de commerçant et fit faire à sa fabrication des progrès aussi sérieux que rapides. En 1863, M. Wittmann ayant cédé sa place à son fils, M. Léon Wittmann, la raison sociale devint Poulenc et Wittmann. A cette époque, le nombre d'ouvriers occupés par la maison était de vingt-deux à vingt-cinq. En 1878, à la mort de M. Etienne Poulenc, la raison sociale devint Vᵉ Poulenc et fils aîné, puis en 1880, elle fut

modifiée à nouveau et devint Poulenc frères, Mme Ve Poulenc ayant cédé sa place à son second fils. Le développement considérable pris par la maison date de cette époque.

MM. Gaston et Emile Poulenc avaient été à excellente école sous la direction de leurs parents et bien que fort jeunes, au moment où ils prirent en mains les affaires de la maison, ils donnèrent une impulsion nouvelle à sa fabrication et lui créèrent de nouveaux et importants débouchés, tant en France qu'à l'étranger. En 1883, ils installèrent à côté de leur ancienne usine d'autres bâtiments et portèrent leur installation à la hauteur des derniers perfectionnements.

En 1893, ils s'adjoignirent leur plus jeune frère, M. Camille Poulenc, docteur ès-sciences, médaille d'or du Concours de thèses de la Société de pharmacie de Paris et créateur des « Nouveautés chimiques » qui a su imprimer à la maison Poulenc frères, une direction encore plus nettement scientifique que par le passé.

Celle-ci occupe actuellement dans ses trois usines, d'Ivry-Port, d'Ivry-Centre et de Montreuil, dix chimistes et cent cinquante ouvriers. Elle compte, en outre, tant à son siège social que dans sa succursale, cent cinquante employés.

En 1900, son chiffre d'affaires a dépassé 8 000 000 de francs.

La force motrice des usines est produite par trois générateurs à bouilleurs de 60 chevaux chacun et par un générateur multitubulaire de Niclausse de 100 chevaux.

Les fabrications de MM. Poulenc frères, peuvent être classées de la façon suivante :

Produits pharmaceutiques. — Iode bisublimé et dérivés de l'iode, dérivés du brome, sels de bismuth, phosphates de chaux, lacto-phosphates, chlorhydro-phosphates et glycérophosphates, benzoates, cacodylates, lécithine, etc.

Produits purs et réactifs pour analyse, pour recherches et pour collections.

Produits pour l'industrie. — Sels de cobalt, de cuivre, d'étain, de fer, de manganèse, de nickel, de phosphate d'ammoniaque et de soude, etc.

Emaux et couleurs vitrifiables pour la céramique, la verrerie, l'émaillerie, lustres et décors métalliques, or et argent brillants, etc.

MM. Poulenc frères ont obtenu de nombreuses récompenses aux diverses expositions et notamment : six médailles d'or (Paris, 1878 ; Melbourne, 1880 ; Barcelone, 1888 ; Paris, 1900) ; quatre grands prix (Paris, 1889 ; Bruxelles, 1897 ; Paris, 1900).

M. Gaston Poulenc qui, dans la très remarquable direction de la Maison Poulenc frères a beaucoup contribué à maintenir au dehors le bon renom de l'industrie chimique française si décriée et si ardemment combattue par la concurrence étrangère et qui, d'ailleurs, tant comme expert en douanes que comme conseiller prud'homme et que comme secrétaire de la Chambre syndicale des produits chimiques a rendu de signalés services à l'industrie parisienne, est chevalier de la Légion d'honneur.

La maison *Ch. Prevet et Cie* (48, rue des Petites Ecuries, Paris) exposait du gomenol. Ce produit est une essence pure naturelle, extraite des feuilles du Melaleuca viridiflora, végétal croissant en Nouvelle-Calédonie. Il se présente sous forme d'un liquide légèrement oléagineux de densité 0,922 à 12° de pouvoir rotatoire 0°42 vers la droite, de réaction neutre au tournesol et de couleur ambrée. Son odeur est douce et aromatique, intermédiaire entre celles du camphre et de la menthe ; sa saveur légèrement cuisante laisse une impression de fraîcheur comme la menthe ou le menthol.

On peut en retirer : « un térébenthène $C^{10}H^{16}$ dextrogyre, un citrène isomère du térébenthène, mais dextrogyre et doué d'une odeur rappelant celle du citron, de l'eucalyptol et du terpinéol $C^{20}H^{18}O^{2}$.

La maison Ch. Prevet fabrique actuellement le goménol sur place dans son usine de la Nouvelle-Calédonie.

La maison *Maurice Robin* (134, rue de Poissy, Paris) exposait du peptonate de fer. Elle a obtenue une médaille d'argent.

Ferdinand Roques et Cie (36, rue Sainte-Croix de la Bretonnerie, Paris), exposaient du camphre brut et du camphre raffiné, de l'iode bisublimé en larges paillettes, de l'iodure de potassium cristallisé blanc chimiquement pur, de l'iodoforme, de l'iodure de sodium et des iodures de calcium, d'ammonium, de fer, de lithium, de mercure, de plomb, de cadmium et de strontium ; des bromures d'ammonium, de sodium, de potassium, de baryum, de camphre, de calcium, de strontium et de cadmium ; du bromoforme, du sous-nitrate, du salicylate et du sous-gallate de bismuth, du tannoforme, de l'iodothymol, du salicylate de méthyle, de la terpine, des bornéols, de l'acide camphorique et de l'acide bromhydrique. La maison Ferdinand Roques et Cie a été fondée en 1846, par M. W. Conrad. En 1852, Etienne Roques s'associa avec lui et la maison prit le nom de Société Conrad et Cie. En 1853, M. Adolphe Roques entra dans la Société. En 1855, M. W. Conrad s'en sépara et la Société prit le nom de Société Etienne Roques et Cie. En 1872, M. Etienne Roques mourut et M. Adolphe Roques devint, par suite, seul gérant de la maison. Le 22 juillet 1895, M. Adolphe Roques mourut et depuis cette époque la maison est gérée par M. Ferdinand Roques, fils de M. Adolphe Roques et Mme Ve Adolphe Roques. Sous cette

nouvelle direction, la maison a pris le nom de Société Ferdinand Roques et Cie. Elle possède à Saint-Ouen (Seine), une usine de 10 000 mètres carrés, dont 3 950 sont couverts par des constructions. Elle comprend les ateliers de fabrication des produits exposés ainsi qu'une verrerie et une poterie. La verrerie fabrique les matras nécessaires à la sublimation du camphre. L'excédant du verre est transformé en cylindres, globes, boules, cloches et matras. Cette fabrication utilise journellement 1200 kilogrammes de verre.

L'excellente qualité des produits de la maison Roques lui a valu de nombreuses récompenses aux expositions et notamment une « price medal » (Londres 1851), une mention honorable (Londres 1862), une médaille de mérite (Vienne 1873), une médaille d'argent (Paris 1878) et deux médailles d'or (Paris, 1889 et Paris 1900).

La Société de Pharmacie de Paris a décerné, d'autre part, une médaille d'or à M. Ferdinand Roques pour ses beaux travaux relatifs à la cinchonicine.

La maison *Louis-Marie Rousseau* (Ermont, Seine-et-Oise), exposait un aliment complet pour les enfants, la « Kaméhine ». Elle a obtenu une médaille de bronze.

La maison *Hippolyte Schaffner* (58, rue de Douai, Paris) exposait du pepto-fer, du glycérophosphate granulé et de l'iodoléine Schaffner. Elle a obtenu une médaille d'argent.

La Société Centrale de produits chimiques (ancienne maison Rousseau, 42 et 44, rue des Ecoles, Paris) exposait une collection d'environ deux cent cinquante produits formant la série complète des produits de chimie minérale et de chimie organique indiqués au *Catalogue du Matériel scientifique* de l'enseignement secondaire, un matériel nouveau pour la démonstration de l'électricité appliquée de MM. Paquier et Boulay. Une balance précise à cavalier indémontable, trois balances apériodiques, système Curie, pesant : la première 500 grammes au milligramme, la seconde 500 grammes au 1/10 de milligramme, la troisième 10 grammes au 1/100 de milligramme. Des thermomètres de précision contrôlés, sans correction ; des alcoomètres, densimètres, burettes, fioles jaugées, etc. Une collection complète de produits et appareils de chimie pure et de chimie agricole formant la série complète du matériel exigé pour l'enseignement primaire par la circulaire officielle du Ministère de l'Instruction publique du 4 janvier 1897. Trois pompes à mercure de MM. Chatelain et Alban, deux ozoneurs de laboratoire de M. Chatelain, un féculomètre de M. Allard, une essoreuse-agitateur de MM. Vlasto et Boulay, un calcimètre simplifié, un nécessaire calcimétrique de M. Sidersky, un appareil à dosage du soufre de MM. Rollet et Campredon, un colorimètre de M. Pagnoul, un alambic simplifié à plusieurs distillations de M. Boulay, un thermo-isolateur de M. le Dr d'Arsonval, un filtre Vassel, un régulateur Vlasto, un appareil Orsat, une lampe magnésique de M. Ch. Henry, un électroscope et un quartz piézo-électrique de M. Curie.

Produits spéciaux. — La collection complète de toutes les nouvelles substances radio-actives dues aux travaux de Mme et M. Curie, MM. Debierne et Bémont : *Polonium, Radium, Actinium*, du tannin chimiquement pur de M. le Dr Manceau, des cordes à violon préparées pour dosage du tannin (procédé Manceau), des poudres magnésiques sans fumée de M. Ch. Henry. Une collection très complète d'oxydes métalliques employés dans les arts, de produits chimiques purs servant en métallurgie. Une collection d'alcools-monatomiques, diatomiques, triatomiques et de pseudo alcools ; d'éthers simples et d'éthers composés ; d'aldéhydes monobasiques, dibasiques, monatomiques et diatomiques ; d'aluns et de produits de la série aromatique.

Cette maison a été fondée en 1843 par Emile Rousseau, collaborateur de Chevreul et de Claude Bernard. Elle a subi depuis cette époque diverses transformations et a pris le nom, en 1885, de « Société centrale de produits chimiques ». Depuis sa fondation, cette maison s'est fait une spécialité de la fourniture des produits et matériels spéciaux aux laboratoires industriels ou scientifiques. La Société centrale a consacré une bonne part de ses travaux à l'enseignement universitaire et les membres du jury des classes 1 et 2 lui accordaient en 1900, la médaille d'or, la plus haute récompense décernée aux exposants éditeurs. Une récompense semblable lui a été accordée pour son installation de la classe 87 « Arts chimiques », dans laquelle elle a prouvé son éclectisme et son universalité.

La *Société chimique des usines du Rhône* (Saint-Fons, près Lyon), exposait des produits pharmaceutiques, des matières premières de sa fabrication et des sérums.

Voici la liste des produits de ce genre qu'elle fabrique :

Nom du produit	Formule	Observations
Acétate d'éthyle	$CH^3 — COOC^2H^5$	Ces trois produits sont des matières intermédiaires pour l'obtention de la pyrazoline (diméthyloxyquinizine ou antipyrine de la pharmacopée allemande). Ils sont préparés à l'état chimiquement pur par la Société.
Ether acétylacétique	$CH^3 — CO — CH^2 — COOC^2H^5$	
Phénylhydrazine	$C^6H^5 — AzH — AzH^2$	

Nom du produit	Formule	Observations
Chlorhydrine sulfurique	$SO^2 \langle {OH \atop Cl}$	Ce produit sert à la préparation des sulfochlorures de toluène (point de départ de la fabrication de la saccharine) par le procédé breveté par la Société. (Brevet français n° 256191).
Phénol synthétique	$C^6H^5.OH$	Ce phénol obtenu par synthèse est d'une pureté absolue Il fond à 41-42° et se présente en neige ou fondu en masse. Il convient tout spécialement en raison de la faiblesse de son odeur aux usages internes.
Résorcine	$C^6H^4 \langle {OH\ (1) \atop OH\ (3)}$	Ce produit est obtenu par le procédé breveté par la maison P. Monnet et Cie en 1873. Il se présente sous forme de cristaux blancs, d'une saveur peu agréable fondant à 118°, bouillant à 276° solubles dans l'alcool et l'éther. Il se recommande par ses propriétés antiseptiques et antipyrétiques. — Sa réaction est légèrement acide au tournesol. Il est employé par les médecins de Saint-Louis pour combattre les maladies parasitaires, pelade, etc.
Sulfite de soude	Na^2SO^3	Ces produits sont obtenus comme sous produits de la fabrication du phénol et de la résorcine.
Bisulfite de soude	$NaHSO^3$	
Acide borique	$B(OH)^3$	Ce produit se présente sous forme de paillettes nacrées légères onctueuses au toucher, d'une saveur acide très faible.
Borax ou biborate de soude	$Na^2B^4O^7 + 10\,H^2O$	Ce produit que la Société retire de la boracite est utilisé pour l'émaillage le lustrage du linge, et l'antisepsie. La société en fabrique 2000 kilogs par jour.
P. Crésol	$CH^3 - \langle\ \rangle - OH$	Ce produit est un antiseptique plus puissant mais aussi plus toxique que le phénol.
Formaldéhyde Formol (solution aqueuse à 40 o/o) Brevet français 252939. Brevet anglais 20773, 1896. D. R. P. 91712.	$H - CHO$	Ce produit est un liquide neutre, dont la haute valeur antiseptique a été mise en relief par les travaux de M. A. Trillat qui ont abouti a une prise de brevets dont la Société s'est rendue acquéreur.
Hydroquinone	OH – (noyau benzénique) – OH	Aiguilles incolores facilement solubles dans l'eau chaude. l'éther et l'alcool, douées de propriétés antiseptiques, antithermiques et analgésiques qui l'on fait employer contre la fièvre typhoïde.
Kélène (Chlorure d'éthyle pur)	$C^2H^5.Cl$	Le Kélène est un liquide incolore légèrement inflammable, d'une odeur éthérée très agréable, bouillant à 10° C. Il est utilisé pour produire l'anesthésie locale et générale. Il est vendu en tube de verre ou de métal à ouverture capillaire. La chaleur seule de la main suffit pour projeter le liquide sur la partie à insensibiliser.

Nom du produit	Formule	Observations
Lactanine Brevet anglais 11866, 1899. D. R. P. 113128 du 31 déc. 1898.	Bilactomonotannate de bismuth $C^{20}H^{19}O^{15}Bi$	Poudre amorphe jaunâtre, antiseptique de l'intestin.
Névralgine		Produit obtenu en combinant l'analgésine du Codex et la caféine avec l'acide citrique. Employé comme spécifique contre la migraine.
Or de Genève		Cet or préparé spécialement pour la pratique dentaire permet d'aurifier les dents avec la plus grande facilité. Il est malléable et évite l'emploi du marteau. Il a été inventé par M. le professeur Redard et M. Nagy de Genève.
Phosphotal (Phosphite de créosote) (Nom déposé en Angleterre : créofossol)		Liquide huileux épais, à odeur de créosote présentant à basse température des cristaux de phosphite de gaiacol en suspension. Ce produit est destiné à se substituer au créosotal.
Gaiacophosphal (Phosphite de gaiacol) (Nom déposé en Angleterre : gufossol) Brevet anglais 27526, 1896. Brevet allemand 95575.	$P \begin{cases} O - C^6H^4 - OCH^3 \\ O - C^6H^4 - OCH^3 \\ O - C^6H^4 - OCH^3 \end{cases}$	Lamelles blanches cristallisées onctueuses au toucher, donnent sur la langue une sensation de chaleur bien qu'il ne soit pas caustique, fond à 77°,5, est destiné à se substituer aux autres éthers du gaiacol actuellement en usage et notamment au carbonate. Est obtenu par action de PCl^3 sur le sel sodique de la créosote.
Pyrazoline (Diméthyl phénylpyrazolone) Analgésine du Codex français, supplément, p. 23. Antipyrine de la Pharmacopée allemande F. d. III, p. 34.	Az — C^6H^5 CH^3 — Az — — CO CH^3 — C — ═ — CH	Petits cristaux incolores d'une saveur un peu amère, facilement solubles dans l'eau, le chloroforme, l'alcool, moins soluble dans l'éther, fusibles à 110°,5
Pyrocatéchine Brevet français 266480. Brevet anglais 14931, 1896. D. R. P. 97099.	OH — OH	Petites lamelles orthorhombiques se préparant par fusion des halogène sulfophénols avec la soude caustique, fondant à 140° C. Est utilisé comme développateur en photographie.
Pyrogallol	$C^6H^3 \begin{cases} OH \\ OH \\ OH \end{cases}$	Masse flaconneuse blanche, toxique, très soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, employée comme développateur en photographie.
Saccharine Brevet français 256691. Brevet anglais 25273, 1894. D. R. P. 98030.	$C^6H^4 \begin{cases} CO \\ SO^2 \end{cases} AzH$	Ce produit est préparé par un procédé (du à M. Kœtschet) qui permet l'obtention directe en une seule opération de l'orthotoluol sulfochlorure pur. Par transformation en sulfamide et oxydation du groupe méthyle on réalise la formation de la saccharine.
Salicylate de méthyle (Rheumacilate)	$C^6H^4 \begin{cases} OH \; (1) \\ COOCH^3 \; (2) \end{cases}$	Liquide incolore ou jaunâtre bouillant à 224°, de densité 1,183 à 1,185 à 15°.
Salicylate de soude	$C^6H^4 \begin{cases} OH \; (1) \\ COONa \; (2) \end{cases}$	Ce produit est soluble dans son poids d'eau froide et dans six fois son poids d'alcool à 90°.

Nom du produit	Formule	Observations
Salipyrazoline	$C^6H^4\langle^{COOH}_{OH}$ $CH^3 - Az(N - C^6H^5) - CO$, $CH^3 - C = CH$	Combinaison d'acide salicylique et de pyrazoline. Poudre cristalline incolore de saveur âpre et douceâtre, soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme et la benzine très peu soluble dans l'eau froide, antithermique et analgésique.
Salol	$C^6H^4\langle^{OH\ (1)}_{COOC^6H^5\ (2)}$	Poudre blanche, à odeur aromatique très pénétrante, insoluble dans l'eau et la glycérine, soluble dans l'alcool, l'éther et le chloroforme, antiseptique de l'intestin et des voies génito-urinaires.
Trioxyméthylène	$(H - CHO)^3$	Corps solide, insoluble dans l'eau décomposable pour la chaleur en trois molécules de formaldéhyde ; utilisé pour désodoriser les locaux et pour les désinfecter.
Tubes médicinaux		En dissolvant dans le kélène des substances médicinales (iodoforme, naphtol, résorcine, iode, salol, iodol, ichtyol) on obtient des solutions à point d'ébullition très bas. En mettant ces solutions dans des tubes à ouverture capillaire et dirigeant le jet qu'elles dégagent sous l'influence de la chaleur de la main sur la partie à stériliser, on obtient des dépôts fins et uniforme, d'antiseptique.
Sérum antidiphtérique		Ce sérum s'obtient en immunisant des chevaux contre la diphtérie en leur injectant des toxines diphtériques de moins en moins atténuées puis des toxines pures à doses croissantes.
Sérum antistreptococcique		Ce sérum est du sérum de cheval immunisé contre le streptocoque à l'aide de cultures d'une très haute virulence. Son emploi est indiqué pour le traitement de l'érisypèle, de la fièvre puerpérale, des septicémies médicales ou chirurgicales, des phlegmons, des angines, des bronchopneumonies, de la diphtérie, de la scarlatine, de l'influenza, de la fièvre typhoïde et de la tuberculose, du rhumatisme aigu de l'iritis rhumatismale et de l'asthme.

La *Société Fédérale des Pharmaciens de France* (8, rue Favart, Paris) exposait des produits pharmaceutiques divers, des produits chimiques synthétiques et des alcaloïdes. Cette Société a M. Petit pour président. Elle a obtenu une médaille d'argent en 1889 et une médaille d'or en 1900.

La Société des Produits chimiques Friedrich Baeyer (Flers, par Croix, Nord) n'exposait pas personnellement ; mais comme nous l'avons dit ci-dessus sa maison mère d'Elberfeld exposait dans l'Exposition collective de l'Industrie chimique allemande : des *reconstituants* : Somatose, Lactosomatose et Ferrosomatose ; des *antiseptiques* : protargol (protéate d'argent), europhène (iodoisobutylorthocrésol), aristol (diiododithymol), antinonnine (sel de potassium de l'orthodinitrocrésol) ; des *antinévralgiques* et *antipyrétiques* : phénacétine (p. acétophénétidine) ; analgène (orthoéthoxyanamonobenzoylamidoquinoléine) ; des *antituberculeux* : créosotal (carbonate de créosote), duotal ; des *antirhumastismaux* : aspirine (acide salicylacétique), salophène (acétoparamidosalol), analgène, lycetol (tartrate de diméthylpipérazine), pipérazine ; des *astringents* : le diacétyltannin), le tannate d'hexaméthylène tétramine, et des *narcotiques* : sulfonal (diéthylsulfonediméthylméthane, trional (diéthylsulfoneméthyléthylméthane), etc.

La *Société française des produits pharmaceutiques Adrian et Cie*, rue de la Perle, 9 et 11, Paris : exposait les produits fabriqués dans son importante usine de Courbevoie (Seine).

Ces produits sont à la fois industriels et scientifiques ; parmi les premiers nous avons les produits chimiques : sous-nitrate de Bismuth, les Iodures, Bromures, et les médicaments nouveaux tels que les glycérophosphates de calcium, de lithium, magnésium, strontium, de fer, etc.

Les produits physioliques, pepsine, diastase en paillettes.

Les produits pharmaceutiques sous toutes les formes : pilules, granules, dragées, comprimés de toutes formes et toutes couleurs, pastilles médicinales, extraits secs, etc. et enfin les alcaloïdes.

Cette exposition en un mot met sous les yeux tous les perfectionnements récents de l'art pharmaceutique représenté par le résultat d'un travail aussi parfait qu'il est possible de l'obtenir dans une usine pourvue de tout l'outillage moderne.

La partie scientifique de l'exposition, de beaucoup la plus importante d'ailleurs, comporte d'une part la collection des travaux scientifiques du Directeur, par ordre de date, et la collection de produits chimiques qui ont été l'objet de ces recherches, c'est-à-dire : alcaloïdes chimiquement purs, préparés spécialement par la maison, ou corps analogues, principes actifs de plantes et préparations opothérapiques de nature chimique, parmi lesquels : atropine cristallisée, quassine cristallisée ou amorphe chloroformique, digitaline cristallisée ou amorphe chloroformique, digitine, digitaléine, amyldigitaléine, digitonine, digitalose, digitaligénine, digitaleflavone ; pour les produits extraits des plantes, formine et ses dérivés, bromoformine, iodoformine, brométhylformine, iodéthylformine, médicaments de synthèse et l'hémoglobine, produit opothérapique tiré des globules du sang.

La Société Française de produits pharmaceutiques a été fondée en 1872 par M. Adrian dans le but de préparer en grand, mais de manière absolument pharmaceutique, les médicaments officinaux. L'organisation de cette usine a donc été faite de manière à représenter un grand laboratoire de pharmacie, utilisant autant que possible les méthodes employées par le pharmacien : c'est ce dont tout visiteur peut facilement s'assurer.

Le souci du Directeur a été à ce point de vue poussé si loin, que pour la confection des granules par exemple, il a tenu à employer le pilulier, comme on le pourrait faire dans une pharmacie ordinaire ; cette préoccupation dans l'organisation de l'usine est la caractéristique de la Société française.

Au cours de sa longue carrière, le Directeur de la Société française, M. Adrian a surtout attaché son attention au perfectionnement des procédés de fabrication des médicaments les plus importants et de toutes les matières premières pharmaceutiques qui sont vendues sous le cachet de la maison.

Un de ses premiers soins fut de perfectionner les procédés de rectification des produits employés pour l'anesthésie : chloroforme, éther et bromure d'éthyle et à la suite de longues et patientes recherches, il est arrivé à obtenir des produits d'une pureté parfaite, auxquels les chirurgiens accordent à juste titre une confiance absolue.

Ses travaux sur le perchlorure de fer, les bromures et iodures alcalins et le sous-nitrate de bismuth lui ont également permis de préparer ces médicaments à un degré de pureté remarquable.

Avec la collaboration de M. Moreaux, chimiste de l'usine, M. Adrian a réussi à extraire du quassia amara un principe actif cristallisé beaucoup plus actif que la quassine amorphe et surtout mieux défini, aussi ce produit est-il employé aujourd'hui dans une très large mesure. En outre de ce produit cristallisé, M. Adrian a pu retirer du quassia une quassine amorphe soluble dans le chloroforme et aussi active que la quassine cristallisée ; cette matière amorphe est au produit cristallisé ce que la digitaline amorphe chloroformique du Codex est à la digitaline cristallisée.

En ce qui concerne la digitale, M. Adrian qui n'a pas cessé depuis vingt-cinq ans d'étudier les différents principes qu'on y trouve et dont l'histoire est encore obscure, malgré tous les travaux publiés sur ce sujet par les savants français et étrangers, a réussi à préparer à un état de pureté extrême, la digitaline cristallisée, la digitaline amorphe chloroformique du Codex, la digitaléine et en un mot tous les principes contenus dans la plante.

La préparation des produits pharmaceutiques a fait également l'objet de toute sa sollicitude et il prépare de façon irréprochable les pâtes, pastilles, pilules et en un mot tous les produits conditionnés divers que, grâce à un outillage perfectionné établi par lui de toutes pièces, il a pu réussir à fabriquer dans des conditions de perfection jusque là inconnues.

A noter par exemple les procédés de manutention des granules et des pilules et les nouveaux procédés d'évaporation dans le vide qui, au moyen d'appareils construits sur ses indications, lui permettent d'évaporer rapidement et à basse température d'énormes quantités d'eau et de préparer sans crainte d'altération, les extraits des plantes, les peptones et en général tous les produits facilement altérables par la chaleur.

Grâce aux soins apportés à ces diverses préparations la Société de produits pharmaceutiques

Adrian et Cie est arrivée rapidement à se faire une situation prépondérante tant en France qu'à l'étranger. La devise qui orne sa marque de fabrique (« Garantie Sécurité ») est connue aujourd'hui dans le monde entier et l'on peut affirmer sans crainte qu'elle n'a jamais menti. Elle a reçu de nombreuses récompenses aux expositions, notamment : deux médailles d'argent (Paris, 1878), une médaille d'or (Paris, 1889) et une médaille de mérite, Vienne, 1873. Elle était hors concours et membre du Jury aux expositions de Chicago (1893) et de Paris (1900).

M. Adrian est chevalier de la légion d'honneur.

La *Compagnie Parisienne de Couleurs d'Aniline* n'exposait pas personnellement, mais comme nous l'avons dit plus haut, les Farbwerke vorm. Meister Lucius et Brüning, à Hœchst s/m., dont les brevets français sont exploités par la Compagnie Parisienne de Couleurs d'Aniline, exposaient divers produits pharmaceutiques dans l'Exposition collective de l'Industrie chimique allemande.

Nous donnerons ici quelques détails sur ces produits.

Nom et formule du produit	Observations
Antipyrine du Dr Knorr : $C^6H^5Az\langle\begin{matrix}CO - CH \\ Az - C\end{matrix}$ (avec CH^3 sur Az et CH^3 sur C)	Produit blanc, cristallin, incolore, de saveur amère légèrement brûlante. Point de fusion 109°,5 à 110°,5 possédant de remarquables propriétés antipyrétiques et antinévralgiques.
Salicylate d'antipyrine.	Produit blanc, cristallin, ayant la saveur de l'acide salicylique soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. Point de fusion 92°, doué des propriétés de l'antipyrine combinée avec celles de l'acide salicylique. Antinévralgique.
Tussol Amygdalate d'antipyrine	Corps bien cristallisé obtenu en chauffant un mélange d'antipyrine et d'acide amygdalique et doué des propriétés antipyrétiques et narcotiques. Employé avec succès contre la coqueluche. Soluble dans l'eau et l'alcool. Point de fusion 52-54°.
Ferripyrine $Fe^2Cl^6(C^{11}H^{12}Az^2O)^3$	Poudre orange très soluble dans l'eau, obtenue par combinaison de l'antipyrine avec du sesquichlorure de fer. Employée comme hémostatique.
Migrainine	Poudre blanche cristalline, soluble dans l'eau, composée d'antipyrine, de caféine et d'acide citrique, utilisée comme antinévralgique.
Pyramidon (Diméthylamidoantipyrine)	Poudre blanche, cristalline, soluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool. Point de fusion 106-107° possédant des propriétés antithermiques et antinévralgiques. Les camphorates et le salicylate de pyramidon possèdent des propriétés analogues. Le camphorate acide notamment est utilisé comme spécifique de la fièvre des tuberculeux.
Alumnol (Naphtolsulfonate d'alumine)	Poudre blanche, soluble dans l'eau, l'alcool, la glycérine, insoluble dans l'éther, colorant en bleu le Fe^2Cl^6 et doué d'énergiques propriétés, antiseptiques, astringentes et antigonorrhéiques.
Argonine (Caséate d'argent)	Ce produit obtenu par précipitation par l'alcool d'un mélange de caséinate de soude et de nitrate d'argent, se présente sous forme d'une poudre blanche, difficilement soluble dans l'eau froide, soluble dans l'eau chaude, décomposable par les acides et possédant d'énergiques propriétés antiseptiques.
Albargine (Gélatinate d'argent)	Poudre blanche, volumineuse, très soluble dans l'eau, utilisée comme antigonorrhéique.
Acide acétyl-salicylique	Poudre blanche, cristalline, sentant légèrement l'acide acétique, de saveur amère Point de fusion 136-137°, soluble dans l'eau en se décomposant, facilement soluble dans l'alcool.
Benzonaphtol $C^{10}H^7 - CO^2 - C^6H^5$	Poudre blanche, cristalline, sans saveur, point de fusion 107-108° à peine soluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool, le chloroforme, etc. Antiseptique intestinal.

Nom et formule du produit	Observations
Benzosol $C^6H^4 \begin{cases} OCH^3 \\ CO^2 - C^6H^5 \end{cases}$ Benzoyl-Gaïacol	Poudre blanche, cristalline, sans saveur, point de fusion 60-61° à peine soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, très soluble dans l'éther ; s'emploie dans le traitement de la phthisie pulmonaire au lieu du gaïacol et de la créosote.
Carniferrine (Sels de fer des acides de la viande combinés à l'acide phosphorique)	Poudre brune, inodore, soluble dans les alcalis et les carbonates alcalins, de goût analogue à celui de l'extrait de viande et agissant comme stimulant et reconstituant.
Dermatol : $C^6H^2 \begin{cases} OH \\ OH \\ OH \end{cases}$ $COO - Bi \begin{cases} OH \\ OH \end{cases}$	Poudre jaune, inodore, inaltérable à la lumière et à l'air, insoluble dans les dissolvants ordinaires. S'obtient par action d'une solution d'azotate de bismuth neutre sur une solution d'acide gallique. Agit comme antiseptique et comme astringent.
Formaldéhyde (Aldéhyde formique)	Liquide doué d'une odeur piquante, renfermant 40 à 45 °/₀ de formaldéhyde en solution et obtenu par passage d'un mélange d'air et de méthylène sur de l'asbeste platinée au rouge. Est utilisée comme antiseptique et désinfectant.
Chlorhydrate d'Holocaïne : $CH^3 - C \begin{cases} Az - C^6H^5 - OC^2H^5 \\ AzH - C^6H^4 - OC^2H^5 \end{cases}$ p-Diéthyloxydiphényléthénylamidine	Poudre blanche cristalline, peu soluble dans l'eau. La base fond à 121°, est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther. Anesthésique local, employé par les oculistes en solution à 1 °/₀.
Lactophénine : OC^2H^5 — (noyau benzénique) — $Az \begin{cases} H \\ CO - CHOH - CH^3 \end{cases}$	Poudre cristalline d'un goût amer mais non désagréable, soluble dans 330 parties d'eau et dans 50 parties d'alcool, fusible à 117°,5, se colorant en rouge par Fe^2Cl^6 et se scindant en ses composants sous l'influence des liquides de l'organisme.
Lysidine : $\begin{matrix} CH^2 - Az \\ CH^2 - Az \end{matrix} \begin{matrix} H \\ > C - CH^3 \end{matrix}$	Poudre blanche cristalline, déliquescente à l'air, très facilement soluble dans l'eau, fondant à 105°. Dans le commerce en solution aqueuse à 50 °/₀ ou sous forme de bitartrate. Agit comme dissolvant de l'acide urique dans le traitement de la goutte.
Nutrose Caséinate de de soude	Composé pulvérulent insipide, assimilable obtenu par action d'une solution bouillante de soude sur la caséine et utilisé dans le traitement de certaines maladies d'estomac et d'intestin. Grande valeur nutritive.
Nivranine : $HCl(C^2H^5)^2 = Az - CH^2 - CO$ AzH — (noyau benzénique) — OH, $COOCH^3$	Prismes incolores, solubles dans l'eau, fusibles à 185°, utilisée comme anesthésique local.
Nouvel Orthoforme : OH — (noyau benzénique) — $COOCH^3$ AzH^2	Poudre cristalline, blanche, légère, peu soluble dans l'eau, agissant comme anesthésique local.

Nom et formule du produit	Observations
Gujasanol Chlorhydrate de diéthylglycocollegaïacol : $C^6H^5 \langle ^{OCH^3}_{O - CO - CH^2 - Az(C^2H^5)^2HCl}$	Prismes blancs fondant à 184°, à odeur de gaïacol, de saveur amère, très solubles dans l'eau, obtenus par l'action de la diéthylamine sur le chloracétylgaïacol et utilisé comme antiseptique surtout dans le traitement des phthisiques.
Oxaphore Oxycamphre : $C^{18}H^{14} \langle ^{CHOH}_{CO}$	Poudre blanche, cristalline, inodore, soluble dans l'eau et l'alcool, décomposable par la lumière et obtenue par réduction de la camphre orthroquinone. Agit comme sédatif. La solution à 50 % dans l'alcool a reçu le nom d'Oxaphore.
Pegnine	Ferment particulier faisant cailler le lait en morceaux non agglutinés, très facile à réduire à un état d'extrême finesse, ne s'agglutinant plus ultérieurement dans l'estomac et rendus par suite très digestifs.
Tuménol Tuménol vinate, Tuménolsulfone, Acide tuménolsulfurique	Huile obtenue par la distillation de schistes bitumineux dérivés sulfonés de ces huiles. Employés contre le prurit, les eczémas et les maladies de la peau.
Valyl diéthylamide de l'acide valérianique : $C^4H^9 - CO - Az \langle ^{C^2H^5}_{C^2H^5}$	Liquide incolore possédant une forte odeur d'acide valérianique, doué d'un goût brûlant, bouillant à 210°. S'oxyde à l'air en formant de l'acide isovalérianique. Substance active de la valériane, obtenue par synthèse. Ne se vend que mélangé d'un corps gras, dans des capsules gélatineuses. Action calmante dans l'hystérie, contre les troubles de la menstruation, aménorrhée, etc.

La maison *Louis Soëtenaëy* (38, rue du Collège, Dunkerque) exposait de l'huile de foie de morue, de l'eau de foie de morue et divers produits provenant du foie de morue et utilisés pour les usages médicaux. Cette maison a été fondée en 1815. A cette époque M. J. Soëtenaëy fondateur de la maison avait en subsistance un certain nombre de soldats russes. Ceux-ci buvaient tous les jours un verre de l'huile qui surnageait sur les foies de morues entassés dans des barils, huile qui à cette époque ne servait qu'à des usages industriels. M. J. Soëtenaëy conçut l'idée de rechercher un procédé pour la production de l'huile de foie de morue médicinale et il construisit à cet effet un appareil consistant en un tonneau muni de 3 robinets placés à différentes hauteurs et dans lequel on jetait les foies. La chaleur du soleil suffisait pour faire monter l'huile. En ouvrant le robinet supérieur on recueillait une huile pâle, le robinet du milieu donnait une huile d'un blond fauve et enfin celui du bas une huile beaucoup plus foncée. Après bien des tâtonnements et des essais de tous genres sur lesquels il serait trop long d'insister cet appareil primitif a été peu à peu transformé suivant la couleur de l'huile que l'on désire obtenir.

L'excellente qualité de ses huiles a valu à M. Soëtenaëy de nombreuses récompenses aux Expositions et notamment deux médailles d'argent à celles de Paris de 1889 et de 1900.

M. Soëtenaëy les prépare dans son usine de Coudekerque-lez-Dunkerque et les foies, matière première de leur fabrication lui sont fournis par les pêcheries qu'il possède aux îles Loffoden (Norvège).

La maison *L. A. Taillandier* (Porte Sannois, Argenteuil) exposait du sulfate, du chlorhydrate, du bromhydrate, du valérianate, du lactate, du salicylate, de l'arséniate, du citrate, du tannate, de l'acétate, du benzoate, de l'hyposulfite, du chromate, du glycérophosphate, du chlorhydrosulfate, du sulfophénate, du chlorophénate et de l'iodosulfate de quinine, de la quinine précipitée, de la quinidine précipitée, de la quinidine cristallisée, du sulfate basique de quinidine, de la cinchonine précipitée, de la cinchonine cristallisée, du sulfate basique de cinchonine, du chlorhydrate basique de cinchonine, de la cinchonidine précipitée, de la cinchonidine cristallisée, du sulfate basique de cinchonidine, de la quinoïdine et du quinium.

Tous ces produits ont été fabriqués à l'usine que M. Taillandier possède à Argenteuil et qu'il exploite depuis 1867. L'installation de cette usine fondée en 1855 par MM. J. Thomas et Cie est très perfectionnée et la plus grande partie du travail s'y fait mécaniquement. Elle traite journellement de 5 à 600 kilogrammes de quinquinas (fournissant 25 à 30 kilogrammes de sulfate de quinine). Depuis 1858 la maison A. Taillandier a été vingt et une fois adjudicataire des fournitures pour le service de l'armée française et dix fois pour le service de l'armée roumaine. Elle a obtenu de très nombreuses récompenses aux expositions et notamment 3 médailles d'or, Amsterdam, 1883, Hanoï, 1887, Paris, 1889, diplôme d'honneur Amsterdam 1895 et deux grands

prix Rouen, 1896 et Paris, 1900. Elle était hors concours à l'Exposition Internationale de Bruxelles en 1897.

La maison *Charles J. Tanret* (14, rue d'Alger, Paris) exposait des alcaloides, des glucosides et des sucres. Elle a obtenu un grand prix.

La maison *Thibault et Olivier* (15, 17, 19, rue Saint-Léonard, Nantes) exposait des produits pharmaceutiques divers. Elle a obtenu une médaille d'argent.

La maison *Thommeret-Gélis* (35, Boulevard d'Asnières, Villeneuve-la-Garenne, Seine) exposait de l'arsenic rouge (orpin), des bisulfites, des barèges (foies de soufre), des hyposulfites, des sulfites, du sulfure de sodium et des sulfocarbonates. Cette maison a été fondée en 1852, par Gélis, ancien interne des hôpitaux et ex-préparateur de Balard. Gélis prit comme but de ses recherches l'étude des composés du soufre. Ses travaux sur les hyposulfites le conduisireut à la découverte des acides tétrathioniques et pentathioniques. Il précisa plus tard les conditions de formation des autres acides de la série thionique et démêla les réactions si complexes du soufre sur les alcalis et leurs carbonates (foies de soufre). Il imagina en outre le procédé de préparation du prussiate de potasse à partir du sulfure et du carbonate et indiqua l'emploi des sulfocarbonates pour la destruction du philoxera, des sulfures alcalins et des sulfures d'arsenic pour le travail des peaux et du lactate de fer comme médicament ferrugineux. En 1868, il prit comme gendre M. Thommeret et l'associa à ses travaux. M. Thommeret (Georges-Louis-Albert) était commé Gélis un ancien interne des hôpitaux. Il avait été nommé pharmacien du première classe en 1866. M. Thommeret aida Gélis dans ses travaux sur le sulfure de sodium, les sulfures d'arsenic et les sulfocarbonates; mais son attention se porta principalement vers le perfectionnement des procédés industriels de préparation des produits fabriqués par Gélis. Ses recherches ont eu pour résultat de lui permettre de développer considérablement la fabrication de ces produits.

Actuellement les divers produits fabriqués par la maison Thommeret-Gélis peuvent se diviser en deux catégories. Dans la première, se rangent les dérivés des sulfures de sodium et de potassium (polysulfures alcalins, hyposulfite de soude, sulfite et bisulfite de soude et sulfocarbonates), dans la seconde, les sulfures d'arsenic (orpin et pentaorpin), Nous donnerons ici quelques détails sur ces différents composés.

1° *Monosulfure de sodium.* — Ce produit est obtenu par réduction par le charbon du bisulfate de soude, produit résiduaire de l'action de l'acide sulfurique sur le salpêtre de Chili (nitrate de soude). Pour obtenir ce produit à l'état cristallisé il est indispensable de lessiver très rapidement le produit brut de la réaction. M. Thommeret a imaginé dans ce but un appareil de dissolution extrêmement ingénieux qu'il a fait breveter en 1884.

2° *Foies de soufre.* — Pour préparer ces composés on évapore à sec dans des appareils spéciaux les liqueurs de sulfures de sodium ou de potassium, puis on mélange le résidu à la quantité de soufre nécessaire pour obtenir le trisulfure du Codex.

3° *Hyposulfite de soude.* — M. Thommeret prépare ce composé par un procédé imaginé par A. Thommeret-Gélis fils et qui consiste à faire agir l'acide sulfureux (obtenu par combustion du soufre pur ou comme résidu de la fabrication de l'orpin) sur le sulfure de sodium. Le produit ainsi obtenu est d'une pureté absolue.

4° *Bisulfite de soude.* - Ce produit est obtenu par action de l'acide sulfureux sur le carbonate de soude obtenu comme résidu de la fabrication du sulfure de sodium.

5° *Sulfite de soude.* — Ce produit obtenu par un nouveau procédé est d'une pureté supérieure aux produits concurrents fabriqués en Allemagne.

6° *Sulfocarbonates.* — Ces produits sont obtenus par action du sulfure de carbone sur les sulfures alcalins. Les appareils employés par la maison Thommeret-Gélis permettent d'obtenir 3 000 kilogrammes de sulfocarbonate en 8 à 10 heures.

7° *Sulfocyanure d'ammonium.* — Ce sel est obtenu par décomposition à 80° du sulfocarbonate d'ammonium.

8° *Orpin rouge.* — Ce produit est obtenu par action du soufre sur l'acide arsénieux à haute température (Brevet français du 28 mai 1891). L'usine Thommeret-Gélis est la seule en France qui fabrique ce produit.

9° *Pentaorpin.* — Ce produit qui est le pentasulfure d'arsenic se présente sous forme d'une poudre d'un beau jaune d'or. Son emploi se recommande en mégisserie. Tandis que l'orpin rouge détermine par réaction sur la chaux contenue dans les peaux un dépôt d'arsenic en poudre impalpable qui se loge dans les pores de la peau et est fort difficile à enlever, le pentaorpin ne donne pas lieu à de semblables inconvénients.

La maison Thommeret-Gélis a obtenu une médaille d'or à l'Exposition Universelle de 1900.

L'Usine de Saint Fons (Rhône) de l'*Actien-Gesellschaft für Anilin Fabrikation de Berlin*, anciens établissements Lucien Picard et Cie, n'exposait pas personnellement, mais sa maison mère exposait dans l'Exposition collective de l'Industrie Chimique Allemande divers produits pharmaceutiques et photographiques.

Parmi les produits pharmaceutiques cette Société exposait le *perüol*, solution à 25 % de péruscabine dans l'huile de ricin.

La *péruscabine* (éther benzylique de l'acide benzoïque), liquide huileux, inodore, bouillant à 323°-344°. Sous 744 millimètres, poids spécifique 1,1214 à 19°.

Le *chloroforme Anschutz* DRP 70614. Produit obtenu par décomposition par la chaleur du salicylide-chloroforme.

La *résorbine*. — Emulsion de cire, d'huile d'amandes douces et d'eau, avec une minime addition de gélatine comme liant.

Le *tanocol* (tannate de gélatine), poudre grise obtenue par l'action d'une solution de gélatine sur une solution de tannin.

Les produits photographiques exposés par l'Actien-Gesellschaft fur Anilin Fabrikation pouvaient se diviser en trois groupes : « les révélateurs, les renforçateurs et les plaques et pellicules photographiques ».

1° *Révélateurs*. — Dans ce groupe se rangent le rodinal, l'iconogène, le diogène, le paramidophénol, l'amidol, la glycine, le métol, le diphénal, l'ortol, l'hydroquinone et l'acide pyrogallique.

2° *Renforçateurs*. — Ce groupe renferme un seul représentant, le renforçateur AGFA solution claire, inaltérable, renforçant directement et pouvant être substituée avec avantage à tous les renforçateurs connus jusqu'à présent.

3° *Plaques et Pellicules photographiques*. — Dans ce groupe se rangent les plaques AGFA au gélatino-bromure extra rapides, les plaques AFGA orthochromatiques, les plaques AGFA diapositives, les plaques AFGA ferrotypes, les plaques « Isolar » anti halo, les plaques « Isolar » orthochromatiques, les pellicules AGFA en celluloïd et les pellicules orthochromatiques.

La maison *Eugène Vernade*, 22, Bd. Edgar Quinet, Paris, exposait des produits pharmaceutiques divers. Elle a obtenu une mention honorable.

M. C. Verne, professeur à l'École de Médecine et de Pharmacie de Grenoble exposait : des gutta-perchas (Palaquium Borneense, palaquium oblongifolium, palaquium Treubii, palaquium Hookieri) ; des caoutchoucs (Hevea Brœsiliensis, Castilloa elastica, Ficus elastica), de l'opium, de la vanille de Pondichéry, de l'essence de badiane, des feuilles de Boldo, de l'essence de boldo, de la boldine cristallisée, et des produits spécialisés à base de boldo.

M. Verne a obtenu pour ses produits de nombreuses récompenses aux Expositions et notamment :

Une médaille d'or à l'Exposition Universelle de Paris 1900.

La maison *Vial* (8, rue Vivienne, Paris) exposait divers produits pharmaceutiques. Elle a obtenu une médaille d'or pour son exposition. Cette maison a pris la suite de la maison Rigaud et Clermont qui avait elle même succédé à la maison Rigaud Chapoteau, successeur de Grimault et Cie.

2° Colonies françaises.

1° Grande industrie chimique. — La maison *Daniel Beauperthuy et van Romondt* (Saint-Martin Marigot, Guadeloupe) exposait du sel cristallisé.

La maison *Joseph Bonnet* (95, boulevard Beaumarchais, Paris) exposait un plan en relief de la saline de la Soukra, des bocaux et des sacs contenant des échantillons du sel extrait de la dite saline et différentes photographies de la saline. Cette maison est concessionnaire de la saline « la Soukra » près Tunis. Elle a obtenu une mention honorable.

La maison *Georges Castan* (23, rue Bugeaud, Bone, Constantine) exposait divers produits chimiques.

La maison *Carpot* à Saint-Louis (Sénégal) exposait une vue, un plan et des notices sur son usine à glace de Saint-Louis.

La *Chambre de Commerce Française de Tunis* exposait du sel marin.

La maison *Hippolyte Clayssen* (Saint-Charles, commune de Gourbeyre Guadeloupe), exposait de l'eau sulfureuse Saint-Charles.

Le *Comité local de l'Annam* (Hué) exposait du sel marin.

La *Compagnie Francaise des salines de Diego Suarez* (15, rue Auber, Paris) exposait du sel. Cette société au capital de 400 000 francs possède à Diégo-Suarez (Madagascar) une concession de 500 hectares. En 1894 c'est-à-dire avant la conquête de Madagascar, elle y a établi une première saline à l'ouest d'Antrizane près de la rivière de la Main. Les difficultés d'installation furent grandes. Le transport du matériel était difficile et le personnel manquait.

Toutefois en 1897, on put commencer l'exploitation et le sel recueilli s'étant trouvé être de bonne qualité, une deuxième saline fut construite à l'Est d'Antrizane, près de la baie des Français à l'endroit appelé Bethaitre. Elle fournit dès la première récolte un sel de toute première qualité défiant toute concurrence. Le succès de l'entreprise paraissait donc assuré et d'autres in-

dustriels songèrent alors à imiter la compagnie. Ils créèrent des salines concurrentes à l'Ouest dans la baie de Diégo. Les conditions d'exposition en étaient assez mauvaises ; les vents règnant pendant la saison sèche s'imprégnaient en passant sur des collines d'une poussière de sable rouge qui se déposait sur les tables salantes et y formait un dépôt ocreux nuisant à la blancheur du produit. Ces nouvelles entreprises ne purent par suite prospérer et après leur déconfiture la Compagnie Française leur acheta leur concession qui s'étendait sur une superficie de 500 hectares. Actuellement les salines de la Compagnie française de Diego-Suarez produisent annuellement 10 000 tonnes de sel. Leur personnel se compose d'un directeur, d'un ingénieur, de deux saulniers-maîtres, de trois contre-maîtres, d'un comptable et d'un certain nombre d'ouvriers indigènes. La Compagnie française de Diégo Suarez a obtenu pour son exposition une médaille d'or (classe 87) et une médaille d'argent (classe 59).

La *Direction Générale des Finances de Tunis* (Route de Zaghouan, Tunis) exposait une vue des salines qu'elle exploite.

La maison *de Greslan*, La Pumbea (Nouvelle-Calédonie) exposait du sulfate et du carbonate de baryte.

La maison *Pierre Mercier* (48, rue de Naples, Tunis) exposait de la soude et de la potasse en cristaux.

La maison *Vincent et Cie*, (28, Bd Malesherbes, Paris) exposait des barres et des blocs de sel aggloméré. Elle a obtenu un grand prix. Cette maison qui porte également le nom de « Compagnie nouvelle du sel aggloméré pour l'Exportation » s'est fait une spécialité de la fabrication et de la vente du chlorure de sodium pur, mis sous forme de blocs inaltérables par le procédé de M. Vincent. Ces blocs qui constituent le sel aggloméré ne renferment plus trace dans leur composition des chlorures de magnésium et de potassium qui rendent le sel ordinaire hygroscopique. Obtenus sans avoir recours à la compression ils occupent à poids égal un volume moitié moindre qu'un bloc de sel ordinaire. Ils sont absolument indifférents au degré hygrométrique de l'air, présentent l'aspect d'un marbre cristallin bien dense et peuvent être transportés sans emballages. Ils se recommandent par suite tout spécialement pour l'approvisionnement de l'Afrique centrale qui comme on le sait est à peu près dépourvue de sel. Ils rendent enfin de grands services dans l'armée où ils permettent au soldat de transporter facilement dans son sac la quantité de sel dont il a besoin, sans crainte de la pluie et de l'humidité.

2° Matières colorantes. — Le *Comité local du Cambodge* à Pnohm-Penh, la *maison Thierry* à Grand Rivière (Martinique), l'*Administration pénitentiaire du pénitencier de Bourail* (Nouvelle Calédonie), la maison *Charles Berthelin* Païta (Nouvelle Calédonie), la maison *Gaude*, Canala (Nouvelle-Calédonie), le *comité local du Soudan français* à Kayes et les *cercle de Bakel*, de la *Basse Casamence*, de *Cayor*, de *Dagana*, de *Dakar Thies*, de la *Haute Casamence*, de *Kædi*, de *Longa*, de *Matani*, de *Niani-Oule*, de *Nioro*, de *Podor*, de *Sine Salome* (Sénégal) et du *Soudan annexé* exposaient de l'indigo ; le *comité Local du Tonkin* à Hanoï exposait des couleurs diverses.

Huiles et savons. — *La Savonnerie Oranaise Pierre Brunie*, à Mostaganem, la *Chambre de Commerce Française* de Tunis (2, rue d'Italie), *Z. Genevay*, 14, rue d'Espagne (Tunis), *Fortuné Elie Habib*, à Sousse, *Ahmed Hamza ben Moustapha*, rue de Paris (Mahdia), *Hamus Arria*, à Sfax, *Lumbroso* à Mahdia, *Romdan ben Romdan*, à Mahdia (Tunisie), *Scetbon de Moïse*, à Monastir (Tunisie) exposaient du savon, la *Société Anonyme des grandes huileries* de Sfax (7, rue d'Abbeville, Paris) exposait des savons et de la margarine, *Adolphe Rousseau*, à Relizane (Algérie) exposait des pétroles.

La *Société Générale des huileries du Sahel Tunisien* (Sousse) exposait des savons à l'huile d'olive. Cette Société possède des établissements en Tunisie et en Crête. Ses usines sont au nombre de sept dont cinq moulins à huile et deux usines d'extraction des grignons d'olive au sulfure de carbone. Sa production annuelle peut être évaluée à :

1 500 000 kilogrammes d'huile d'olive comestible ;
4 000 000 de kilogrammes d'huile industrielle ;
3 000 000 de kilogrammes de savons.

Elle a obtenu un grand prix à l'Exposition Universelle de 1900.

La *Savonnerie Pierre Versteegh*, Monastir (Tunisie) exposait des barres de savon. Cet établissement qui porte aussi le nom d' « Huilerie et Savonnerie Batavia » est situé à Monastir près du port, au bord de la mer. Il a été construit en 1895 par M. Paul Versteegh. Il a subi depuis plusieurs agrandissements, et couvre actuellement une superficie de deux hectares. Il se compose : d'un établissement pour l'extraction de l'huile des grignons au sulfure de carbone, traitant 40 tonnes de grignons par 24 heures ; d'un four à 2 feux servant au chauffage de 4 cornues de fabrication du sulfure de carbone et d'une grande savonnerie. L'établissement est éclairé à la lumière électrique ; le combustible nécessaire au chauffage des fours est constitué par les résidus de grignons. Le personnel se compose de 40 ouvriers.

4° Produits chimiques divers et pharmaceutiques. — L'*Administration Pénitentiaire de l'Inter-*

nat agricole de Néméara (Nouvelle-Calédonie) exposait des alcoolats et des essences ; l'*Administration pénitentiaire du pénitencier de Bourail* (Nouvelle-Calédonie) exposait des alcoolats de santal et de bois de rose ; *Baba Ali Turqui*, (Bd de la République, Alger) des cigarettes et du tabac antiasthmatique, *Bartibas* (24, Bd Oudinot, Oran), du sirop iodotannique, *Bernard*, à Aïn-Fakroun (Constantine), de la pommade russe ; *Albert Boudet*, à Duzerville (Constantine) un apéritif stimulant ; *Bon Medien Ben Hafiz* à Tizi-Ouzou, des sirops purgatifs, de l'anti-cors et du Kola-quina ; *Brignone* (2, rue Aldjarira, Tunis), de l'élixir et des granules de Kola, de l'élixir de quinquina, du Kola quina et un dentifrice ; *Pierre Brunie et Ch. Puymège* et Cie (rue de Mostagnem, Oran), de l'acide tartrique et des tartrates ; les *Comités Locaux du Congo Français* à Libreville, divers produits pharmaceutiques ; *François Corneille*, au Gros Morne (Saint-Pierre de la Martinique), de l'huile de ricin ; le *comité Local de la Cochinchine*, à Saïgon, de la myrrhe, du camphre et des huiles essentielles diverses ; *Honoré Gascon*, à l'Arba (Alger), des médicaments et remèdes employés par les Arabes et des plantes médicinales algériennes, *Charles Gangain*, à Saint-Pierre, du tannin d'amandes de mangues ; *Charles Ernest Gémy*, pharmacien à Boura (Algérie), des essences et des produits vésicants végétaux ; *Charles Geoffroy* (place du Gouvernement, Alger), des épithèmes, baume, etc. ; *Gros Desormeaux*, à Vauclin (Martinique), un vulnéraire ; *Edouard Jaubert*, à Inkermann (Oran), des extraits d'ergot et de diss et de la myrthine, *Frédéric Jaubert*, à Mostaganem des produits pharmaceutiques divers ; *Th. Kerbee*, à Cayenne (Guyane), du citrate de chaux, de l'acide citrique et de l'essence de citron ; *Mainard Toulza frères*, à Dap-Cau (Tonkin), de l'opium ; *Marsat*, à Dakar du Kola ; *Raoul Mazeau* à Saint-Denis (Réunion), des onguents et des vésicatoires ; le *Protectorat de l'Annam*, des médicaments chinois et *Alfred Victor Sainton* (7, place d'Armes, Oran), du vin de mistelles, des ferrugineux et des capsules ; *Giglio Santo* (33, Bd de Paris, à Tunis) exposait de la poudre hémostatique. *Louis Sculfort* à Gouang-tchou-ouan (Indo-Chine) exposait de la colle ; *Louis Soulier* à Orléans ville, 53, rue de Rome (province d'Alger), de l'élixir tonique et enfin la maison *Turpin de Morel* (Saint-Denis de la Réunion), du Sumchou, préparation à base de quinquina, de l'Elixir de goudron créosoté, du sirop antiasthmatique, des pilules anti-névralgiques, de l'eau dentifrice et du savon dentifrice à base d'acide phénique et d'acide thymique et divers autres produits de parfumerie et de pharmacie. Cette maison a été fondée en 1867 à Saint-Louis de la Réunion. Elle a été transférée à Saint-Denis en 1886.

SUR L'HUILE DE CAPOCK
VARIATIONS DU POIDS MOLÉCULAIRE MOYEN DES ACIDES GRAS FIXES

Par **M. L. Philippe.**

Au cours d'un travail entrepris sur la graine de Capock, et principalement sur l'huile qu'on en extrait, nous constations que *l'indice de saturation* ou *d'acidité* des acides gras fixes extraits de cette huile et son *indice de saponification* différaient notablement. De nombreuses expériences nous conduisirent à donner de ce fait curieux, à peu près général pour toutes les huiles, mais exalté pour celle qui nous occupait, une explication vraisemblable. Nous attendions pour la publier que notre étude de la graine de Capock fût entièrement finie. Le récent mémoire de MM. Tortelli et A. Pergami paru dans le numéro de juin dernier du *Moniteur Scientifique* nous oblige à faire connaître nos premiers résultats qui viennent corroborer un certain nombre de faits signalés par ces auteurs mais qui nous amènent à en donner une autre interprétation.

*
* *

La graine de Capock provient d'une plante de la sous-famille des Bombacées, décrite successivement par Kamphius, Linné, Gaertner et nommée par de Candolle : *Eriodendron anfractuosum*. Cet arbre, qui se rencontre aux Indes, sur toute la côte occidentale de l'Afrique, au Pérou, dans la République de l'Equateur et aux îles Moluques, possède un fruit composé d'une capsule ovoïde, amincie en pointes aux extrémités, longue de 12 à 15 centimètres, à 5 loges et s'ouvrant du côté du pédoncule en 5 valves septifères. Les loges sont remplies par un nombre considérable de semences arrondies, de 6 à 7 millimètres de diamètre, noirâtres, entassées régulièrement les unes sur les autres et entourées d'un duvet soyeux et lustré formant autour de chaque semence un globule à peu près sphérique. Ce duvet, analogue au coton, ne peut guère

convenir à la fabrication des tissus car il est trop court pour être filé; mais il peut remplacer l'édredon, duvet d'un prix très élevé, enlevé dans les contrées du nord aux nids de l'eider.

Ce fruit, importé en Europe, a Londres pour principal marché : la graine y est vendue sous le nom de Capock.

Cette graine (1) contient 24,2 % de matières grasses. Pressée elle abandonne une huile limpide de densité 0,9237 à 15° c'est-à-dire d'une densité voisine de celle de l'huile de coton épurée. Nous insistons sur ce fait car, le capock et le coton ayant de grandes analogies, l'huile de la première graine pourrait avantageusement remplacer celle de la seconde dans ses applications. On sait en effet qu'il est indispensable de faire subir à l'huile de coton brute une épuration dispendieuse qui entraîne 8 à 10 % de déchet. L'huile de capock au contraire est immédiatement limpide et de belle tenue.

D'ailleurs les constantes chimiques et le goût de ces deux huiles sont suffisamment différents pour qu'on puisse déceler toute substitution frauduleuse de l'une à l'autre.

L'huile que nous avons étudiée a été obtenue par pression à froid. Elle nous a été fournie par M. A. Guiselin, chimiste des Etablissements Desmarais frères au Havre. Nous tenons également de son obligeance les renseignements industriels concernant cette graine et publiés ici : nous sommes heureux de lui adresser tous nos remercîments.

Cette huile est limpide, de couleur blond clair, d'odeur agréable possédant un goût de fruit assez prononcé qui rappelle celui d'arachide; elle peut être consommée sans danger.

Une vingtaine de personnes en ont absorbé sans ressentir aucun malaise ; mon collègue et ami le Dr Nicloux, préparateur de Physiologie générale au Muséum, a soumis pendant un mois un chien à des rations croissantes de cette huile (depuis 20 grammes jusqu'à 100 grammes par jour) et n'a constaté aucun effet toxique. Cette huile peut donc être déclarée comestible.

Le tourteau (2) qui reste est riche en matières azotées. Un échantillon totalement dégraissé et séché a donné à l'analyse 4,25 % d'azote.

Il est blanc, d'un bel aspect, possède un goût agréable et est comestible pour les animaux ainsi qu'en attestent les expériences faites sur des cobayes et des lapins.

Voici les constantes de l'huile de Capock (3).

Densité à 15°	0,9237
Indice d'iode	75,5
Acides libres	5,2 %
Indice de saponification ou de Kœttstorfer (4)	196,5
Acides solubles ou indice de Planchon	0,37
Acides volatils ou indice Reichert	3,3
Acides gras fixes ou indice de Hehner	95,4

En saponifiant cette huile selon la méthode habituelle, on obtient des acides gras solides qui, lavés plusieurs fois par ébullition avec l'eau, ont les propriétés suivantes :

Point de fusion	35°,5-36°
Point de solidification	31°,5
Indice de saturation (5)	12,0
Indice d'acétyle	86,0

Ces acides gras contiennent { 30 % d'acide solides.
70 » d'acides liquides à sels de plomb solubles dans l'éther.

Les acides solides sont composés uniquement d'acide palmitique que nous avons isolé à l'état de pureté (point de fusion : 61°. Poids moléculaire 257).

(1) La graine que nous avons étudiée a été identifiée avec l'*Eriodendron anfractuosum* par M. Bois, assistant de Culture au Muséum, auquel nous adressons tous nos remercîments.

(2) Nous avons étudié spécialement ce tourteau dégraissé à l'éther de pétrole. Il ne contient pas d'amidon, mais une forte proportion de matières azotées solubles. Il contient en outre une matière sucrée qui, seulement après hydrolyse, réduit la liqueur de Fehling. Cette hydrolyse peut se faire sous l'action des acides étendus ou sous l'influence d'une diastase contenue dans la graine. Il nous a été impossible de caractériser la matière sucrée ainsi que la diastase. Toutefois comme le capock est une plante voisine du coton, nous avons cherché si son tourteau contenait également du raffinose. Une portion assez forte d'un extrait sirupeux a été oxydé par l'acide nitrique : nous n'avons pas observé la formation d'acide mucique qui aurait indiqué la présence du raffinose.

(3) Ces constantes ont été déterminées en se conformant scrupuleusement aux indications contenues dans l'ouvrage récemment publié : G. Halphen : *Analyse des matières grasses* (1902).

(4) Milligrammes de potasse nécessaires pour saponifier 1 gramme d'huile.

(5) Nombre de centimètres cubes de potasse normale saturant 5 grammes d'acide gras. Pour avoir le nombre de milligrammes de potasse saturant 1 gramme d'acide gras, il suffit de multiplier cet indice de saturation par $\frac{56,1}{5}$ c'est-à-dire 11,22.

Nous reviendrons plus loin sur la composition des acides liquides qui n'a pû être déterminée avec certitude.

En rapprochant les indices de saponification et de saturation, après les avoir rendus comparables, on voit qu'il existe une différence très grande entre la quantité de potasse saponifiant 1 gramme de corps gras (196,5 mgr.) et celle qui est nécessaire pour saturer 1 gramme d'acides gras fixes préparés selon la méthode usuelle (134,6 mgr.). En d'autres termes on constate que les poids moléculaires moyens sont respectivement :

Calculé avec l'indice de saponification . . . . $\frac{56{,}1 \times 0{,}954}{196{,}5} = 272$

» » » . . . . $\frac{56{,}1}{134{,}6} = 416{,}7$

Nous avons recherché la cause de cette anomalie. On constate que les acides gras préparés non plus par le procédé courant, mais par une saponification alcoolique de l'huile, décomposition du savon et lavages rapides à l'eau tiède — ou mieux les acides gras fixes qui ont été libérés lorsqu'on a fait le dosage des acides solubles (Procédé Planchon) — on constate que ces acides ont un indice de saturation qui, par le calcul, donne un poids moléculaire moyen de 274 environ (1).

Ces acides chauffés plusieurs heures avec de l'eau bouillante ou à l'étuve diminuent d'acidité et augmentent de poids moléculaire ainsi que le montre le tableau suivant :

	Poids moléculaire moyen
Acides gras fixes au début	274
Bouillis 10 minutes avec un excès d'eau, ce lavage étant répété 3 fois.	308
Maintenus 5 heures sur de l'eau à une température voisine de l'ébullition	383
Mis avec de l'eau dans un tube scellé de large diamètre et chauffés 8 heures au bain-marie. (L'eau, dans ces conditions, n'est pas devenue acide).	412
Même expérience, durée 6 heures $^1/_2$	405
Chauffés 6 heures $^1/_2$ à l'air dans l'étuve à 100°	385
Chauffés 8 heures à 102° dans le vide sec (P^2O^5)	421

Inversement, on constate que ces acides à poids moléculaire élevé, dissous dans un excès de potasse puis reprécipités par un acide, redonnent si on les lave rapidement à l'eau tiède, des acides à poids moléculaire faible.

On prend 5 grammes d'acides à P.M = 425. On ajoute 2 grammes de potasse pure en morceaux puis 20 centimètres cubes d'alcool à 95°. On chauffe 10 minutes. On ajoute alors 50 centimètres cubes d'eau, on laisse 40 minutes au bain-marie et on additionne le liquide de 8 centimètres cubes d'HCl pur. On attend 1/4 heure en maintenant le liquide vers 60° pour que les acides se rassemblent. On refroidit, on décante, on verse de l'eau tiède qui fond le gâteau, on agite puis on refroidit. On décante à nouveau et l'on répète 2 fois ce lavage. Les acides sont alors recueillis et filtrés à l'étuve à 40° ; on détermine leur poids moléculaire : il est de 304 (2).

Les expériences précédentes nous expliquent maintenant pourquoi on trouve une aussi forte différence entre les poids moléculaires déterminés soit par l'indice de saponification soit par l'indice de saturation. Lorsqu'ils prennent naissance au moment de la décomposition des savons, les acides ont un poids moléculaire normal, mais par suite des lavages prolongés faits par ébullition avec l'eau, leur poids moléculaire augmente et lorsqu'on les recueille ensuite pour les examiner, ils sont en partie transformés.

Ce fait nouveau de l'augmentation du poids moléculaire des acides gras par chauffage est caractéristique de l'huile de capock, tout au moins des trois échantillons qui nous ont été communiqués.

(1) Les nombreux poids moléculaires que nous avons calculés au cours de ce travail ont été obtenus ainsi : dans une petite coupelle en verre de 15 millimètres de diamètre, nous pesions environ 0,3 gr. d'acides gras au 1/10 de milligramme près.

Nous placions le tout au fond d'un verre à pied, nous ajoutions 10 centimètres cubes d'alcool à 95° chaud, deux gouttes de phtaléine et nous faisions le titrage avec une solution aqueuse bi-décime (N/20) de potasse.

Deux déterminations faites avec un même acide gras donnaient pour les poids moléculaires des nombres différant entre eux de quelques unités au plus.

(2) Le nombre est un peu fort : il aurait été plus voisin de 274 si l'on avait fait agir la potasse alcoolique plus longtemps : dans une autre essai, en chauffant l'acide pendant 1 heure avec un excès de KOH alcoolique, on ramena le poids moléculaire de 530 à 290

A vrai dire les acides gras des autres huiles soumis aux mêmes essais que ceux de l'huile de capock, accusent aussi une variation dans les poids moléculaires. Mais elle est incomparablement plus faible, ainsi qu'on peut s'en assurer dans le tableau suivant, dont la majeure partie des chiffres ont été déterminés sur notre demande, par M. Guiselin :

Acides gras fixes d'huiles	Poids moléculaire		Différence observée
	Avant chauffage	Après 8 heures de chauffe à 100° avec de l'eau en tubes scellés	
Huile de ricin	312	315	3
» d'amandes douces (vieille).	300	314	14
» d'olives	275	270	— 5
» de coton	274	285	11
» » (autre échantillon)	277	290	13
» d'arachide	283	292	9
» » (autre échantillon)	285	298	13
» de ricin	300	310	10
» » (autre échantillon)	299	315	16
» de méné	295	310	15
» de sapindus	293	292	— 1
» de daujoc vieille	317	317	0
» de sheanut vieille. . . .	284	298	14
» de sésame	281	281	0
» de lin	285	284	— 1
» de colza	305	307	2
» de coprah	207	200	— 7
» de palmiste	218	223	5
» de palme.	247	263	16

La différence observée pour ces divers acides gras est au maximum de 16 unités ; pour une même durée de chauffage elle eut été de plus de 130 pour les acides du capock.

La première idée qui vient à l'esprit pour expliquer ces faits est celle-ci : l'huile de capock contient un acide particulier qui sous l'influence de la chaleur se lactonise. L'indice d'acétyle, assez élevé pour cette huile, justifiait l'hypothèse d'un acide-alcool, différent d'ailleurs de l'acide ricinoléique qui ne donne pas de lactone dans ces conditions. A la rigueur un acide à chaîne éthylénique pouvait encore expliquer cette lactonisation par fixation transitoire d'eau à la double liaison.

Les autres huiles ne contiennent qu'un peu ou pas de cet acide particulier.

Mais pour qu'une pareille façon de voir eût quelque vraisemblance, il fallait ou isoler l'acide inconnu, ou préparer la lactone à l'état de pureté, ou donner la preuve d'un départ d'eau pendant la variation du poids moléculaire.

Nous avons cherché en vain à vérifier l'un de ces trois points. En ce qui concerne le départ d'eau nous n'avons jamais constaté que des pertes insignifiantes :

Poids des acides chauffés	Poids moléculaire		Conditions du chauffage	Variations du poids
	Avant chauffage	Après chauffage		
0,5721 gr.	270	385	6 h. 1/2 à l'étuve à 100°	+ 0,0004
0,3103 »	280	488	6 heures » 101°	— 0,0007
0,3057 »	280	531	20 » » »	— 0,0005
0,4049 »	284	402	10 » » 104°	+ 0,0014

Ces variations sont très faibles : elles sont de l'ordre des erreurs d'expérience ; d'ailleurs les pertes peuvent être attribuées à une trace d'humidité restante, ainsi que le montrent les exemples suivants observés avec l'acide palmitique isolé de cette huile :

Poids des acides chauffés	Poids moléculaire		Conditions de chauffage	Variations du poids
	Avant chauffage	Après chauffage		
0,3803 gr. acide impur	265	274	10 heures à 103°	— 0,0009
0,3113 » acide pur .	257	250	8 » 103°	— 0,0011

Supposant alors que la perte d'eau était compensée par une absorption d'oxygène nous avons fait les expériences suivantes, toujours avec les acides du capock :

Conditions du chauffage	Poids moléculaire Avant	Poids moléculaire Après	Variations de poids	Observations
1) 0,4834 gr. acides chauffés 6 heures à 101° dans vide sec (P^2O^5)	270	416	— 0,0196	La perte de poids est due à une volatilisation des acides gras qui se condensèrent par refroidissement sur les parois du tube.
Ces acides rechauffés 6 heures à 102° à l'air . . .	416	421	+ 0,0009	
2) 0,5122 gr. acides chauffés 6 heures à 120° dans tube scellé avec CO^2	270	392	+ 0,0014	Très fines gouttelettes d'eau visibles à la loupe.
Ces acides rechauffés 6 heures à 102° à l'air . . .	392	406	+ 0,0010	
3) 0,4309 gr. acides chauffés 6 heures à 120° dans tube scellé avec air.	270	384	+ 0,0035	Fines gouttelettes d'eau

Ces expériences, où l'on s'est efforcé de séparer en deux phases successives la déshydration et l'oxydation, nous montrent que cette seconde cause de variation est très faible et que par suite la première l'est également puisque la somme des deux effets contraires est sensiblement nulle.

Au reste les expériences (2) et (3) disposées de telle sorte que l'eau dégagée par la substance placée dans la région chaude du tube devait se condenser, en vertu du principe de la paroi froide, dans la partie effilée du tube qui était refroidie, nous montrent que ce départ d'eau est très faible eu égard à ce qu'il devrait être.

En effet, en admettant que l'acide particulier susceptible de se lactoniser ait un poids moléculaire de 280, celui de sa lactone serait de 262, et la proportion de lactone dans des acides gras fixes de poids moléculaire de 400 serait de :

$$\frac{400 - 271}{400} = 32,2\ \%\ \text{de lactone,}$$

soit de 0,161 gr. de lactone pour 0,500 gr. d'acides gras fixes.

A cette quantité de lactone, correspondrait une perte d'eau de :

$$\frac{18 \times 0,161}{262} = 0,011\ \text{gr.}$$

Nous n'avons jamais observé un départ d'eau de cette importance.

Les expériences que nous venons de citer pourraient, jusqu'à un certain point, ruiner l'hypothèse d'une formation d'anhydrides internes. Mais il en est d'autres qui nous semblent infiniment plus démonstratives.

L'augmentation de poids moléculaire que l'on constate par le calcul n'est pas seulement apparente : elle est réelle. A la perte d'acidité correspond une polymérisation, ainsi qu'en témoignent les trois déterminations ébullioscopiques suivantes [1] :

Poids moléculaire calculé avec l'indice de saturation	Poids d'acides gras employé	Poids de l'éther condensé	Elévation de la température d'ébullition	Poids moléculaire donné par l'ébullioscopie
420	2,003 gr.	9,09 gr.	1°,10	422
284	1,939 »	11,80 »	1°,15	301
432	2,093 »	13,99 »	0°,75	420

(1) L'expérience se faisait en dissolvant l'acide gras dans l'éther. En appelant p le poids de matière, P le poids d'éther, θ la variation des points d'ébullition et M le poids moléculaire cherché, on a :

$$M = \frac{21,1 \times p \times 100}{\theta \times P}.$$

Dès lors une simple lactonisation de la forme :

$$\begin{array}{l} R - CH - CH^2 - CH^2 \\ \quad\;\; | \qquad\qquad\quad | \\ \quad\; OH \qquad\quad COOH \end{array} \quad \text{devenant} \quad \begin{array}{l} R - CH - CH^2 - CH^2 \\ \quad\;\; | \qquad\qquad\quad | \\ \quad\;\; O \text{———————} CO \end{array}$$

n'est plus possible car elle conduirait à une légère diminution du poids moléculaire.

Deux hypothèses restent alors en présence :

1° Ethérification de 2 molécules d'acide-alcool, une fonction acide saturant la fonction alcool de l'autre :

$$\begin{array}{l} R - CH - (CH^2)^n - CH^2 - CO^2H \\ \quad\;\; | \\ \quad\; OH \\ \\ COOH \qquad\qquad\quad OH \\ | \qquad\qquad\qquad\quad\;\; | \\ CH^2 - (CH^2)^n - CH - R \end{array} \quad \text{donne} \quad \begin{array}{l} R - CH - (CH^2)^n - CH^2 - CO^2H \\ \quad\;\; | \\ \quad\;\; O \\ \quad\;\; | \\ \quad\; CO \qquad\qquad\quad OH \\ \quad\;\; | \qquad\qquad\qquad\quad | \\ CH^2 - (CH^2)^n - CH - R \end{array}$$

2° Formation d'anhydrides d'acides.

$$\begin{array}{l} R - CO \diagdown \\ \qquad\qquad\;\; O \\ R - CO \diagup \end{array}$$

En raison des considérations qui suivent, nous choisirons la seconde explication comme la plus plausible.

Et d'abord écartons l'objection résultant de l'élimination d'une molécule d'eau : cette eau est répartie non plus sur une, mais sur deux molécules d'acides, elle devient donc pour cent moitié moindre, c'est-à-dire, dans nos expériences, de l'ordre des erreurs possibles :

1° La première hypothèse a le grave défaut de supposer l'existence d'un acide-alcool particulier, contenu en forte proportion dans l'huile de capock et en moindre proportion ou à l'état de traces dans les autres. Néanmoins nous avons tenté de l'isoler de l'huile de capock. Il ne pouvait être que liquide, la partie solide des acides gras étant uniquement composée d'acide palmitique. Les différents modes de séparation essayés, épuisement des sels de plomb par l'éther, distillations fractionnées, précipitations fractionnées par le chlorure de baryum, contrôlés à chaque instant par la propriété qu'ont ces acides d'augmenter de p. m. par le chauffage, ne nous ont donné que des résultats incertains et discordants. La contingence que nous rencontrions dans ces essais nous fit penser que cette propriété n'était pas due à une cause bien déterminée et caractéristique d'un acide particulier, mais plutôt à une altération des acides sous des influences diverses ;

2° Plusieurs échantillons d'huile de capock traités de la même façon devraient, dans la première hypothèse, donner les mêmes résultats. Or, nous constatons ceci avec les acides gras totaux ou avec les acides liquides isolés par le traitement plomb-éther :

	Poids moléculaire	
	Avant le chauffage	Après 8 heures à l'étuve de 102°
1. échantillon. Acides totaux	270	389
2. » »	284	370
3. » »	275	410
1. » Acides liquides	280	490
2. » »	284	380

3° L'action du chlorure de baryum sur le savon de potasse devrait, après régénération de l'acide gras, ne pas atténuer la propriété lactonisante de cet acide. Il n'en est rien.

	Poids moléculaire		
	Avant chauffage	Après 10 heures à l'étuve de 104°	Après 10 heures avec eau à 100°
Acides fraichement préparés	284	383	402
Ces acides saturés par KOH, précipités par $BaCl^2$; le savon insoluble est recueilli, lavé longuement à l'eau, puis dissous dans HCl ; les acides sont lavés . . .	290	321	347

4° Un acide ricinoléique brut préparé par saponification de l'huile de ricin et conservé depu plusieurs années a donné les résultats suivants :

Poids moléculaire de cet acide, calculé avec l'indice de saturation	432
» » chauffé 10 heures à 105°	461

Ce poids moléculaire élevé, contrôlé par l'ébullioscopie, diffère beaucoup de celui qu'on donne généralement pour les acides gras fixes de l'huile de ricin. On peut retrouver ce dernier en déterminant l'indice de saponification ; il est nécessaire de faire agir la potasse un temps suffisamment long pour détruire complètement les anhydrides :

	Poids moléculaire par l'indice de saponification
L'excès de potasse a agi 10 minutes à froid	434
» » 10 minutes au bain-marie	335
» » 1/2 heure »	308
» » 3/4 » »	303
» » 1 » »	302

Si l'on traite par un excès de potasse alcoolique cet acide, qu'on fasse bouillir une heure environ puis qu'on décompose le savon, on obtient un acide à p. m. = 305, qui chauffé 8 heures à 103°, prend un p. m. = 320.

Cela nous prouve qu'un acide gras différent de l'acide capocique peut, dans certaines conditions, augmenter notablement de poids moléculaire. Ici l'action de la chaleur, peu efficace, est remplacée avantageusement par celle du temps ;

5° L'indice d'acétyle est le même pour les acides à poids moléculaire faible ou à poids moléculaire élevé. Il faut donc que les fonctions hydroxyles soient restées libres ; ce qui exclut définitivement la première hypothèse :

Poids moléculaire des acides employés	Poids moléculaire des acides acétylés calculés par l'indice de saturation	Indices d'acétyle
284	292	83,1
416	424	86,0

Nous avons indiqué les poids moléculaires des acides acétylés afin de montrer que sous l'influence de l'anhydride acétique la chaîne lactonique hypothétique ne s'est pas rompue. D'ailleurs ces acides acétylés à p. m. = 292 chauffés 10 heures à 104° prennent un p. m. = 350 ;

6° Il ne reste plus pour expliquer la perte d'acidité et l'augmentation du poids moléculaire que la seconde hypothèse, elle a l'avantage de s'appliquer aux acides gras de toutes les huiles, mais elle ne précise pas les conditions mêmes de cette anhydrisation. D'une façon générale on sait que les condensations se font sous l'influence de causes multiples et principalement par des traces de substances étrangères. Pour les acides gras qui sont souvent des mélanges complexes, il est possible que les impuretés qui y sont contenues aient une action particulière.

En tout cas il est certain que parmi les causes mal définies de cette variation de poids moléculaire, le chauffage, le vieillissement, les traces de matières minérales ou d'acides jouent le rôle prépondérant.

Enfin, pour élucider complètement la question, nous avons voulu rechercher la nature des acides liquides de l'huile de capock. Sans pouvoir encore affirmer entièrement le fait, nous pensons que ceux-ci sont formés d'acide oléique et d'un autre acide hydroxylé, différent de l'acide ricinoléique :

1° Nous avons d'abord préparé une certaine quantité d'acides liquides au moyen des sels de plomb et l'éther.

Ces acides, transformés en savon de soude, ont été soumis à un fractionnement par le chlorure de baryum. A part le premier acide régénéré qui contenait tout l'acide palmitique entraîné par le traitement à l'éther, les autres portions étaient identiques : toutes avaient le même indice de saturation, le même indice d'acétyle (107) ; toutes subissaient à peu près la même variation de p. m. par le chauffage ; l'action du nitrate acide de mercure était nulle sur chacune.

Aucune séparation n'avait été opérée ;

2° Les essais de séparation par distillation fractionnée furent également peu concluants. Ce-

pendant si l'on distille dans le vide les acides liquides (plomb-éther) on obtient entre 240° et 270°, sans arrêt bien marqué, un acide liquide présentant les caractères de l'acide oléique.

Tandis que la totalité des acides liquides ne donne rien avec le nitrate acide de mercure (on observe seulement un dégagement assez considérable de chaleur), la portion distillée s'épaissit fortement, parfois se prend en masse. Son poids moléculaire est de 280 et son indice d'acétyle est de 13.

La portion qui n'a pas distillé a un poids moléculaire variant de 500 à 600, et n'est pas entièrement soluble dans l'alcool à 95° bouillant (ainsi que nous l'avons constaté d'ailleurs chaque fois que nous avions des acides capociques à p. m. supérieurs à 450 environ);

3° Si l'on soumet les acides totaux à l'oxydation par le MnO^4K en milieu alcalin ainsi que l'a indiqué M. Maquenne pour l'acide ricinoléique (1), on obtient des acides volatils que nous n'avons pas entièrement déterminés (ac. valérianique probablement) et des acides solides, solubles dans l'eau.

Par cristallisation fractionnée on arrive à isoler un acide fondant à 105° qui est vraisemblablement de l'acide azélaïque et une autre acide que nous n'avons pas encore totalement purifié mais dont le point de fusion est supérieur à 130. Ce dernier acide, ne pouvant provenir dans les conditions actuelles, ni de l'acide palmitique, ni de l'acide oléique semblerait établir dans cette huile l'existence d'un acide liquide nouveau.

Cette dernière partie est encore à l'étude : nous la publions seulement à titre de document.

*
* *

Ce que nous venons de dire sur l'huile de capock nous permettra d'être bref dans la critique du travail de MM. Tortelli et A. Pergami.

Tout d'abord nous sommes absolument de l'avis de ces auteurs, lorsqu'ils préconisent pour la détermination du poids moléculaire des acides gras, la méthode qui consiste à prendre l'indice de saponification ou de Kœttstorfer, préférablement à celle qui consiste uniquement à saturer un poids connu d'acide par la quantité juste nécessaire de potasse. Nous ajouterons même qu'il est bon que l'action de la potasse soit prolongée suffisamment longtemps pour que 2 indices pris après des durées de saponification différentes soient les mêmes. L'exemple cité pour l'acide ricinoléique vieux en donne la raison.

Mais sur l'hypothèse des lactones préexistant dans l'huile et caractéristiques de son vieillissement, nous différons entièrement d'opinion. Sans vouloir discuter tous les chiffres donnés par MM. Tortelli et A. Pergami et relever certaines anomalies contenues dans leurs résultats (2), nous exprimerons le regret que ces auteurs ne nous aient pas indiqué la façon dont ils ont préparé leurs acides : peut-être y verrions-nous la raison des différences constatées par eux dans les poids moléculaires d'acides extraits *d'huiles plus ou moins vieilles*.

En effet ces auteurs attribuent cette différence à l'âge de l'huile étudiée : mais il se trouve que cette conclusion est infirmée par plus de la moitié de leurs expériences.

D'après eux, les lactones existent en plus ou moins grandes quantités dans toutes les huiles sous forme de glycérides ; mais il est difficile de concevoir comment des acides saturés, du type de l'acide palmitique, peuvent donner des lactones (résultat de l'élimination d'une molécule d'eau entre un groupe OH et un groupe COOH appartenant tous deux au même composé) et comment des composés dépourvus de la fonction COOH peuvent se combiner avec la glycérine pour donner des glycérides.

Nous ne nous étendrons pas trop sur cette critique facile d'une hypothèse sans doute un peu hâtive. L'étude des matières grasses est si complexe qu'on en est souvent réduit à des conjectures pour expliquer les faits nouveaux. Néanmoins on ne saurait se départir d'une très grande prudence quant aux conclusions pratiques, commerciales ou industrielles, qu'on en pourrait tirer.

Au reste, nous pensons avec MM. Tortelli et A. Pergami que cette perte d'acidité — attribuée par nous à une formation d'anhydrides d'acides, *formation postérieure à la saponification*, —

(1) *Bulletin de la Société Chimique*, Paris, 3e série, t. XXI, p. 1061, 1899.

(2) Par exemple, pour l'huile d'amandes douces, les deux indices d'acidité 148,3 et 177,4 sont vraisemblablement trop faibles : cela tient sans doute à ce que l'huile, qui a été saponifiée à froid, ne l'a été qu'incomplètement.

Pour les huiles d'abricot (nos 1 et 2), de noix (nos 2 et 3), de lin, les résultats ne sont que difficilement comparables. les indices de saponification étant notablement différents, ce qui indique des compositions différentes pour les huiles.

est un phénomène général et continu, bien qu'il semble variable avec les huiles et les conditions particulières où *les acides gras* de celles-ci se trouvent placés.

Les exemples que nous avons donnés viennent appuyer ceux des auteurs gênois. En voici un autre relatif à un vieil acide oléique :

Poids moléculaire déduit de l'indice de saponification	276
» » d'acidité	311
» après 8 heures d'étuve à 103°	325

Enfin pour répondre à l'une des conclusions indiquées dans le travail de MM. Tortelli et A. Pergami, l'anhydride de l'acide capocique est soluble dans les acides liquides, mais peu soluble dans l'alcool absolu.

*
* *

Conclusions

1° La graine de capock peut être employée avec avantage dans l'industrie des corps gras. (A. Guiselin).

Le duvet, qui accompagne le fruit, est un succédané de l'édredon.

L'huile est comestible et est d'une préparation plus facile et plus économique que celle du coton.

Le tourteau est très nutritif.

L'arbre du capock pousse dans certaines de nos colonies (Dahomey, Côte-d'Ivoire, etc.). Il pourrait aisément s'acclimater dans d'autres et constituer pour notre domaine colonial une source importante de revenus ;

2° Cette huile de capock est un glycéride formé d'acide palmitique, d'acide oléique et d'un acide liquide indéterminé ;

3° Dans l'étude des matières grasses, il est à recommander pour la détermination du poids moléculaire, l'emploi de l'indice de Kœttstorfer appliqué à ces acides ;

4° La variation du poids moléculaire des acides gras fixes est vraisemblablement due à une formation d'anhydrides d'acides. Cette formation est une fonction indéterminée du temps, de la température, et sans doute de causes mal établies telles que la lumière, la présence d'impuretés, traces d'acides minéraux, de sels, etc. ;

5° Il est possible que la plus grande variation du p. m. observée avec l'huile de capock, soit due à l'existence dans cette huile d'un acide particulier plus facilement transformable en anhydride ;

6° Dans l'état actuel de la question, il n'est pas permis de tirer des conclusions industrielles sur l'âge et la pureté d'une huile en se basant sur les différences du p. m., les résultats étant trop contingents ;

7° Avant de recommander comme moyen de recherche de l'huile de capock, la transformation subie à chaud par ses acides, il sera nécessaire de vérifier ce caractère sur d'autres échantillons de cette huile [1].

Laboratoire de Physique Végétale. Muséum. Paris, 13 juin 1902.

---

(1) En terminant nous adressons nos vifs remercîments à notre maître M. Maquenne pour les conseils qu'il nous a donnés au cours de ce travail.

PROGRÈS RÉALISÉS DANS LE DOMAINE DES MATIÈRES COLORANTES ARTIFICIELLES EN 1900 ET 1901

DEUXIÈME PARTIE. — Matières colorantes

Par M. Em. Suais.

La classification que nous avions adoptée dans nos revues des années précédentes se trouve modifiée cette fois par l'adjonction de deux nouveaux chapitres l'un concernant les travaux relatifs au groupe de l'Indigo, l'autre concernant les colorants sulfurés dont l'importance augmente chaque jour ; elle comporte par suite les divisions suivantes :

I. — Dérivés du diphénylméthane
II. — Dérivés du triphénylméthane.
III. — Phtaléïnes.
IV. — Azines, oxazines, thiazines.
V. — Dérivés de l'anthracène.
VI. — Dérivés de l'acridine.
VII. — Groupe de l'indigo.
VIII. — Colorants azoïques.
IX. — Dérivés de la naphtaline.
X. — Colorants sulfurés.
XI. — Colorants divers et de nature indéterminée.

I. — Dérivés du diphénylméthane

Lorsqu'on fait agir la formaldéhyde sur une amine primaire sulfoconjuguée et sur le chlorhydrate d'une amine on obtient une amidobenzylamine sulfoconjuguée qui, chauffée avec le chlorhydrate d'une amine donne avec régénération de l'amine sulfoconjuguée un dérivé du diphénylméthane. Ainsi l'o-toluidine, la formaldéhyde et l'acide sulfanilique donnent l'acide p-amidoxylylsulfanilique qui, sous l'action de l'o-toluidine, se transforme en diamidoditolylméthane avec régénération de l'acide sulfanilique :

$$AzH^2 - C_6H_4 - CH^2.\ AzH - C_6H_4 - SO^3H + HCl.\ AzH^2.\ C^6H^4.\ CH^3 =$$

$$AzH^2 - C_6H_3(CH^3) - CH^2 - C_6H_3(CH^3) - AzH^2 + C^6H^4 \begin{matrix} AzH^2 \\ SO^3H \end{matrix}$$

Ce procédé permet la préparation de dérivés du diphénylméthane asymétriques. En faisant agir, par exemple, la formaldéhyde sur la diméthylaniline et sur l'acide sulfanilique on obtient l'acide diméthylamidobenzylsulfanilique

$$\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix} > Az - C_6H_4 - CH^2.\ AzH - C_6H_4 - SO^3H$$

dans lequel l'acide sulfanilique peut être remplacé par une amine aromatique primaire par le procédé indiqué plus haut (1).

Amidobenzhydrols primaires. — Il est possible de condenser certaines aldéhydes aromatiques avec les amines, molécule à molécule, et d'obtenir des amidobenzhydrols primaires tels que

$$AzO^2 - C_6H_4 - CH.\ OH - C_6H_4 - AzH^2$$

Il suffit de mettre en présence l'aldéhyde et l'amine primaire salifiée ou non par HCl en milieu alcoolique Il n'est d'ailleurs pas nécessaire que l'amine soit salifiée en totalité : on peut opérer avec un mélange d'amine et de chlorhydrate ; mais alors il faut opérer à froid sans quoi on obtiendrait un dérivé du triphénylméthane. A la place du mélange aldéhyde et amine on peut prendre la combinaison benzylidénique correspondante sur laquelle on fait agir un acide en présence d'alcool : la présence de ce solvant paraît être la condition essentielle (2).

(1) Meister 116959, 24 décembre 1900. V. aussi 87934 et 108064.
(2) Kalle 119861, 26 mars 1901.

Dans notre dernière revue nous avions conclu d'après Graebe que la formule attribuée par Stock à l'auramine, devait être rejetée. L'objection principale de Graebe était que la méthylphénylauramine et la diphénylauramine n'avaient pas été obtenues par Stock dans un état de pureté suffisant pour que les analyses soient concluantes. Depuis, ce chimiste a préparé les sulfocyanures de ces deux auramines, à l'état cristallisé et d'après l'étude qu'il en a fait son opinion semble prévaloire de nouveau (1).

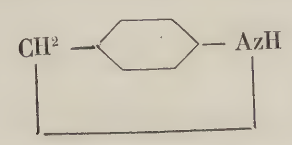
II. — Dérivés du triphénylméthane

Série du vert malachite. — On a préparé, dans cette série, des colorants verts, solides aux alcalis en condensant la benzaldéhyde o sulfonée parachlorée avec les amines usuelles (2). L'aldéhyde en question s'obtient à l'aide du diamidostilbène disulfo ; on remplace les groupes AzH^2, par Cl puis on oxyde par le permanganate de potasse en présence de carbonate de soude.

COH
— SO^3H
Cl

En condensant le tétraméthyldiamidobenzhydrol avec des amines substituées en ortho par Cl, Br, AzO^2, $O.CH^3$, $O.C^2H^5$, dans l'acide sulfurique concentré, on obtient des leucobases qui s'oxydent en fournissant des colorants verts (3).

Série de la rosaniline. — Lorsqu'on introduit, à froid, dans l'acide sulfurique concentré soit un mélange d'une molécule de paratolylhydrazine et de deux molécules d'o-tolylhydrazine ou de phénylhydrazine, soit l'hydrazine de la toluidine brute, ce qui correspond à peu près au premier mélange, il y a formation d'un colorant rouge qu'on isole par précipitation fractionnée et qui possède toutes les propriétés des fuchsines.



Certaines hydrazines sulfonées se prêtent également à cette réaction et permettent la préparation directe de colorants sulfoconjugués (4). Il est probable que dans cette réaction l'hydrazine de la paratoluidine se transforme d'abord sous l'action de l'acide sulfurique en alcool anhydroamidobenzylique, lequel se condense avec une molécule d'o-tolylhydrazine ou de phénylhydrazine en donnant, par perte d'ammoniaque, un anhydrobenzhydrol qui se condense enfin avec une deuxième molécule d'hydrazine en fournissant un dérivé qui par perte d'ammoniaque conduit à la fuchsine. Cette interprétation est appuyée par une autre réaction, découverte par l'auteur de cette revue, qui permet également de produire des fuchsines (5). Cette réaction consiste à introduire dans l'acide sulfurique concentré une molécule d'aniline ou d'o-toluidine, une molécule de formaldéhyde puis deux molécules de phénylhydrazine. La solution soumise à une douce chaleur se colore en rouge jaunâtre et, par dilution, puis saturation partielle, abandonne le colorant.

AzH = = CH — — AzH^2

Le tétraméthyldiamidodiphénylméthane donne d'après la D. R. P. 88085 un dérivé sulfoconjugé en ortho par rapport au carbone central. Ce dérivé oxydé donne un hydrol qui par condensation avec la m-chlordiéthyl ou diméthylaniline et oxydation fournit des bleus solides aux alcalis (6).

Des colorants bleus solides aux alcalis, s'obtiennent aussi par oxydation des leucobases résultant de la condensation soit des p-dialcoylamidobenzaldéhydes avec deux molécules de méthyl ou d'éthyl benzyl m-toluidine sulfonée (7) soit du tétraméthyldiamidobenzhydrol avec la disulfodibenzyl-m-xylidine symétrique (8). Les leucobases obtenues possèdent les constitutions suivantes :

CH^3 R
— Az — CH^2. C^6H^4. SO^3H
R R > Az — — CH
— Az — CH^2. C^6H^4. SO^3H
CH^3 R

(1) A. Stock. *Ber.* 33, 318.
(2) The Clayton anil. Cie 117540, 28 janvier 1901.
(3) Actienges f. Anilinfab. 112175, add. à 109664.
(4) L. Haas et The Vidal fixed anil. dyes, 118609 ; 5 mars 1901.
(5) Société anonyme de Saint-Denis, brevet français, n° 295012.
(6) Geigy, 121836, 15 juin 1901.
(7) Bayer, 125134, 22 octobre 1901.
(8) Bayer, 125580, 4 novembre 1901.

et

$$\begin{array}{c} (CH^3)_2Az - C^6H^4 - CH - C^6H^4 - Az(CH^3)_2 \\ | \\ CH^3 - C^6H^2 - CH^3 \\ | \\ Az(CH^2 . C^6H^4SO^3H)^2 \end{array}$$

Elles ne contiennent pas de groupe SO^3H en ortho par rapport au carbone central ; chez les colorants qu'elles fournissent, la solidité aux alcalis est attribuée à la présence des groupes CH^3 en ortho par rapport au carbone fondamental.

Aux amines secondaires aromatiques qui donnent directement des colorants par union avec les tétralcoyldiamido benzophénones sous l'action de l'acide sulfurique concentré il faut ajouter la β-dinaphtyl-m-phénylènediamine obtenue par l'action du β-napthtol sur la m-phénylènediamine.

$$C^6H^4(AzH . C^{10}H^7)^2$$

On obtient, dans ce cas, un mélange de colorants non sulfoné et monosulfoné qu'on soumet à l'action de l'acide sulfurique fumant. On obtient alors un colorant bleu acide dont la nuance est intermédiaire entre celle du violet acide 6BN et celle du Bleu-laine R (1).

Comme procédé original de préparation de colorants du triphénylméthane il faut citer celui qui consiste à chauffer l'acide amidophényltartronique (D. R. P. 112174), ses homologues ou produits de substitution avec les amines aromatiques primaires, secondaires ou tertiaires et les chlorhydrates de ces amines en présence d'oxydants tels que les sels ferriques, l'acide arsénique, les dérivés nitrés aromatiques. On a préparé, par ce procédé, la parafuchsine, la fuchsine nouvelle (triamidotri-o-tolylcarbinol), la triphénylrosaniline, etc. (2).

Enfin, le procédé du brevet 122570 (V. dérivés de la naphtaline) qui permet la substitution de OH ou de AzH^2 dans les dérivés du β-napthol ou de la β-naphtylamine par des restes d'amines aromatiques a été appliquée à la fuchsine. Celle ci traitée par un sulfite puis par un dérivé tel que le 2,6-Naphtolsulfo, la 2,6-naphtylamine sulfo, la 2,6,8-naphtylamine disulfo se transforme en colorants bleus pour laine (3).

Comme produits nouveaux de constitution incertaine mais qu'on peut classer dans ce groupe, signalons les colorants basiques dont la nuance va du rouge au bleu et qu'on obtient par condensation, en présence d'acides minéraux, de la p-diamidobenzophénone (ou dérivés alcoylés), de la thiobenzophénone, du tétraméthyldiamidobenzhydrol, des auramines avec l'α-méthyl ou l'α-phénylindol ou leurs dérivés alcoylés ou halogénés. On peut employer, par exemple, comme dérivés de l'indol :

$$CH^3 . C^6H^3 \left\langle \begin{array}{c} AzH \\ CH \end{array} \right\rangle C . CH^3, \quad C^6H^4 \left\langle \begin{array}{c} AzH \\ CH \end{array} \right\rangle C . C^6H^5, \quad Cl . C^6H^3 \left\langle \begin{array}{c} AzH \\ CH \end{array} \right\rangle C . CH^3.$$

Quand on emploie le tétraméthyldiamidobenzhydrol, on obtient des leucobases qu'on transforme en colorants par oxydation au moyen de Fe^2Cl^6 par exemple (4).

Aldéhydes. — Relativement aux aldéhydes nous trouvons différents procédés qui permettent la préparation de la p-amido-o-sulfobenzaldéhyde par oxydation du p-diamidostilbène disulfo en solution neutre par le permanganate de potasse (5), celle de l'o-sulfobenzaldéhyde par oxydation du stilbènedisulfo obtenu au moyen du diamido correspondant par substitution de H à AzH^2 (6), celle de la parachlor-o-sulfobenzaldéhyde par oxydation du p-dichlordisulfostilbène obtenu par substitution de Cl à AzH^2 dans le diamido correspondant.

On a préparé aussi certaines aldéhydes aromatiques en oxydant en présence d'anhydride acétique, au moyen de l'acide chromique des composés aromatiques contenant des groupes CH^3 comme chaînes latérales. Grâce à la formation immédiate d'acétates d'aldéhydes l'oxydation s'arrête au terme aldéhyde et les rendements sont satisfaisants. Les acétates obtenus sont aisément saponifiables avec mise en liberté des aldéhydes correspondantes (7).

Enfin, mentionnons un procédé qui permet de séparer l'o-nitrobenzaldéhyde de ses isomères méta et para. Il consiste à transformer le mélange en combinaison bisulfitique, à amener la solution aqueuse de celle-ci à une teneur de 10 % environ et à laisser cristalliser. Après un repos de plusieurs jours les dérivés méta et para se déposent n'entraînant que peu d'ortho dont la presque totalité reste dans les eaux-mères.

(1) Meister, 125577, 2 novembre 1901. — (2) Boehringer, 120465, 3 mai 1901.
(3) Badische 125589, 13 novembre 1901. — (4) Bayer, 121837 et 127245, 15 juin et 11 décembre 1901.
(5) Levinstein, 119878, 20 avril 1901. — (6) Levinstein, 119163, 22 mars 1901.
(7) Carl Erhardt, 116124, 26 novembre 1901.

III. — Phtaléines

Les éosines et les érythrosines peuvent être obtenues par voie électrolytique (1). A l'anode on dispose un mélange de fluorescéine, de carbonate de soude et de brome ou d'iode, à la cathode, une solution de sel de soude ou de soude caustique ; on utilise un courant de 2-3 ampères par mètre carré.

Nous avons indiqué déjà dans nos revues précédentes plusieurs procédés d'alcoylation des rhodamines, sur ce sujet nous trouvons encore quelques réactions intéressantes à signaler. L'alcoylation des dialcoylrhodamines a pu être effectuée au moyen des éthers sulfuriques neutres tels que $SO^4\langle^{CH^3}_{CH^3}$; leur emploi offre ceci de particulier que la formation de dérivés tri ou tétralcoylés est évitée, ainsi :

$C^2H^5.AzH$ — [noyau] — O — [noyau] — $AzH.C^2H^5$; C — O — CO — [noyau] $+ SO^4\langle^{CH^3}_{CH^3} =$ $C^2H^4.AzH$ — [noyau] — O — [noyau] = $AzH.C^2H^5$ ($SO^4.CH^3$) ; C — [noyau] — $CO.OCH^3$

On arrive au même résultat en employant, au lieu des éthers sulfuriques neutres, les éthers de l'acide p-toluènesulfonique tels que CH^3 —[noyau]— $SO^3.CH^3$, c'est-à-dire que dans ce cas encore, le carboxyle seul est éthérifié (2). Les éthers des acides sulfoconjugués aromatiques tels que celui cité plus haut peuvent encore être utilisés pour l'alcoylation des amines grasses ou aromatiques (3). Ainsi,

CH^3 —[noyau]— $SO^2.OC^2H^5 + C^6H^5AzH.C^2H^5 = C^6H^4\langle^{SO^3H}_{CH^3} + C^6H^5Az\langle^{C^2H^5}_{C^2H^5}$

D'autre part si, à la place du toluènesulfonate d'éthyle, on prend l'éther sulfonique résultant de l'action du toluène sulfochlorure sur la fluorescéine-sodium à 140° on réalisera une double décomposition analogue à la précédente et par l'emploi de diéthylamine, par exemple, on obtiendra la tétraéthylrhodamine avec régénération de l'acide paratoluène sulfonique (4).

$CH^3.C^6H^4.SO^2.O$ — [noyau] — O — [noyau] — $O.SO^2C^6H^4.CH^3$; C — O — CO — [noyau]

Les acides dialcoylamido oxybenzoylbenzoïques se condensent comme on l'a indiqué dans les revues précédentes avec le m-amidophénol en donnant des dialcoylrhodamines asymétriques. Celles-ci ont été transformées en acides sulfoconjugués teignant la laine en rouge (5). En remplaçant le m amidophénol par la mono ou la diméthylrésorcine on obtient des éthers des rhodols. Dans le cas de la diméthylrésorcine la condensation s'effectue avec élimination d'alcool méthylique :

$HCl.\,^{CH^3}_{CH^3}\rangle Az$ —[noyau]— OH ; — CO —[noyau]— $CO.OH + C^6H^4\langle^{OCH^3}_{OCH^3} =$ $^{CH^3}_{CH^3}\rangle Az(Cl)$ = [noyau] — O — [noyau] — $O.CH^3$; C —[noyau]— $CO.OH + CH^3.OH + H^2O$

(1) Soc. chim. des usines de Rhôme, 108838. — (2) Meister, 121200. — (3) Meister, 112117.
(4) Meister, 116415, 27 novembre 1901. — (5) Meister, 119757, 13 avril 1901.

Ces éthers peuvent être ultérieurement éthérifiés dans le carboxyle par l'un des procédés usuels, alcool et acide chlorhydrique par exemple (1). Les acides amidooxybenzoylbenzoïques alcoylés ou alphylés dans le groupe AzH^2 ont été condensés, de plus, avec le pyrogallol, l'acide gallique, le tannin, l'acide gallamique, en présence d'acide sulfurique. Ces réactions donnent naissance à des colorants pour mordants solides à la lumière et au lavage, teignant en nuances qui vont du bleu sombre au violet (2). Par l'emploi de l'acide β-résorcylique on obtient un colorant plus rougeâtre que les précédents (3). Enfin, les acides dialcoyl m-amido oxybenzoylbenzoïques, condensés dans l'acide sulfurique à 50 °/₀ à l'ébullition avec des phénols dont la position ortho est libre fournissent des produits insolubles qui éthérifiés se transforment en colorants basiques. Le β-naphtol, par exemple, donne un colorant teignant le coton tanné en rouge bleuté (4). On peut d'ailleurs, de la même manière, obtenir des colorants acides, immédiatement utilisables comme tels, en employant dans ces condensations certains acides naphtolsulfoniques ou certaines dioxynaphtalines sulfoconjuguées (5).

IV. — Azines, oxazines, thiazines

Azines.— L'autoréduction des azoïques dérivés des β-naphtylamine-alphylées découverte par O. N. Witt (6), appliquée à l'azoïque dérivé de l'acide sulfanilique et de la méthyl p-tolyl β-naphtylamine conduit à un azonium teignant le coton tanné en jaune orange.

$C^6H^4.SO^3H$ — Az = Az — [naphtalène] — Az(CH³) — [tolyle] + HCl = $C^6H^4.SO^3H$ (AzH²) + [azonium : Az — Az(CH³)(Cl)]

Cette réaction se réalise en laissant digérer pendant 24 heures, un mélange contenant

Méthyl p.-tolyl-β-naphtylamine	4,8 parties.
Alcool	100,0 »
Acide sulfurique	3,5 »
Diazo de l'acide sulfanilique	3,5 »
Eau	35,0 »

L'azoïque formé au début se scinde peu à peu. Après 24 heures on étend le mélange de 2 à 3 volumes d'eau et on filtre pour séparer l'acide sulfanilique ; on précipite l'azonium par $ZnCl^2$ + NaCl. En dehors de ses propriétés tinctoriales cet azonium présente l'intérêt de pouvoir être transformé en colorants de la classe des safranines ou des rosindulines (7).

Comme rosindulines mentionnons les dérivés chlorés de la forme ci-dessous obtenue par Kehrmann (8) en condensant une oxynaphtoquinonimide anilide avec une orthodiamine alcoylée ou alphylée et chlorée.

[Formule : AzH(R) — Az — Az(R)(Cl) — Cl]

On peut, d'une part employer des dérivés tels que : [O, = O, AzH. C^6H^5] , [SO^3H —, O, = O, AzH. $C^6H^4.SO^3H$]

et d'autre part, des diamines comme

[Cl —, — AzH^2, — AzH. C^6H^5] [Cl —, — AzH^2, — AzH. CH^3] , [Cl —, — AzH^2, — AzH. $C^6H^4.CH^3$]

Les rosindulines chlorées qu'on obtient ainsi sont plus bleutées que les produits non chlorés

(1) Meister, 119061, 16 mars 1901. — (2) Cassella. 122352, 3 juillet 1901.
(3) Cassella, 123076, 7 septembre 1901.— (4) Meister, 115991.— (5) Meister, 118077, 20 février 1901.
(6) *Ber.* 20571. — (7) Actienges. f. Anilinfab. 112116. — (8) Kehrmann, 116631, 7 décembre 1900.

correspondants, elles peuvent, en outre, être transformées par l'action des amines, en safranines d'un certain intérêt.

Oxazines. — Les diverses leucogallocyanines (leuco-coréine, leuco de bleu gallamique, leuco-prune) se transforment en acides leucosulfoniques par l'action, à basse température, de l'acide sulfurique fumant ou, mieux encore, de la monochlorhydrine sulfurique. Ces acides sulfoniques sont par eux-mêmes des colorants et ils teignent la laine ou le coton sur mordant de chrome en nuances plus bleues que celles fournies par les produits correspondants non sulfonés ; par oxydation ils donnent des colorants de même tonalité mais plus intenses et plus vifs et que l'on peut utiliser dans les mêmes conditions (1).

D'autres dérivés sulfoniques de cette classe ont encore été préparés en faisant agir les sulfites en présence d'un solvant approprié, sur les dérivés sulfoconjugués des anilidogallocyanines (nitrosodialcoylaniline sur gallanilinide ou gallotoluide) ; ces dérivés sont des bleus intenses (2).

Enfin, les gallocyanines ont été transformées en colorants bleu pur par éthérification d'un de leurs groupes OH au moyen des sulfochlorures des carbures aromatiques ; ces éthers peuvent être réduits à l'état de leucodérivés et se prêtent d'ailleurs à toutes les modifications que peuvent subir les gallocyanines. Leur solution alcoolique est fluorescente (3).

Dans cette classe on peut encore ranger probablement les colorants bleu pur obtenus en faisant agir en solution acétique, le chlorhydrate des nitrosodialcoyl m-amidophénols sur les sels d'amines, sur les phénols ou sur les amidophénols non carboxylés en ortho par rapport à OH (4), de même que les colorants obtenus par l'action de l'acide acétique ou des acides minéraux dilués en présence de réducteurs ($SnCl^2$ ou sel ferreux) sur le chlorhydrate des nitroso alcoyl m-amidophénols. Les produits obtenus teignent la laine ou la soie chromées en vert-bleu solide à la lumière et au lavage (5).

Thiazines. — Lorsqu'on fait agir le brome sur la thiodiphénylamine on obtient un bromure de phénazothionium conformément à l'équation suivante :

$$C^6H^4 \left\langle \begin{matrix} AzH \\ S \end{matrix} \right\rangle C^6H^4 + 2\,Br = C^6H^4 \left\langle \begin{matrix} Az \\ S \\ | \\ Br \end{matrix} \right\rangle C^6H^4 + HBr.$$

C'est une poudre cristalline vert-olive qui peut être séchée à l'air après lavage à l'éther. La préparation de ce composé est subordonnée à l'observation stricte de certaines conditions : il faut éviter l'emploi d'un excès de brome et séparer le produit aussitôt formé, de sa liqueur mère. D'autres sels du phénazothionium peuvent être obtenus par l'emploi d'oxydants tels que le chlore, les bichromates, le chlorure ferrique, etc. Ces combinaisons possèdent une très grande aptitude à réagir : avec les amines, par exemple, elles donnent des colorants du groupe thiazinique. C'est ainsi que si l'on oxyde la thiodiphénylamine en présence d'une molécule d'aniline, on obtient un nouveau colorant formé d'après l'équation suivante :

$$C^6H^4 \left\langle \begin{matrix} AzH \\ S \end{matrix} \right\rangle C^6H^4 + C^6H^5AzH^2 + 4\,FeCl^3 = 4\,FeCl^2 + 3\,HCl + C^6H^5.\,AzH.\,C^6H^3 \left\langle \begin{matrix} Az \\ S \\ | \\ Cl \end{matrix} \right\rangle C^6H^4$$

en présence de deux molécules d'aniline on obtient un composé dianilidé.

$$C^6H^4 \left\langle \begin{matrix} AzH \\ S \end{matrix} \right\rangle C^6H^4 + 2.\,C^6H^5.\,AzH^2 + 6\,FeCl^3 =$$

$$6\,FeCl^2 + 3\,HCl + C^6H^5.\,AzH.\,C^6H^3 \left\langle \begin{matrix} Az \\ S \end{matrix} \right\rangle C^6H^3.\,AzH.\,C^6H^5,$$

La réaction pouvant s'effectuer en deux temps, il est possible de préparer des dérivés anilidés mixtes par l'emploi successif de deux molécules d'amines différentes. On peut, de plus, employer des amines sulfoconjugées et des diamines monoacétylées ; ainsi, l'acide sulfanilique et la p-phénylènediamine acétylée donnent respectivement

$$C^6H^4 \left\langle \begin{matrix} Az \\ S \end{matrix} \right\rangle C^6H^3 - AzH - C^6H^4 - SO^2 - O - (S) \quad \text{et} \quad C^6H^4 \left\langle \begin{matrix} Az \\ S \end{matrix} \right\rangle C^6H^3 - AzH.\,C^6H^4.\,AzH.\,COCH^3$$

(1) Durand et Huguenin, 118393, 25 février 1901. — (2) Durand et Huguenin, 118394, 22 février 1901, addition à 104265, v. aussi 105736. — (3) Chem. Fab. (Sandoz) 117187, 29 janvier 1901. — (4) Schaar-Rosenberg, 121610, 6 juin 1901. — (5) Badische 3127425, 30 décembre 1901. — Actienges. f. Anilinfab., 126602, 30 novembre 1901. — Actienges. f. Anilinfab., 126410, 28 novembre 1901.

Un autre colorant de ce groupe a été obtenu en chauffant l'o-p-diamidophénol avec un polysulfure alcalin ; il faut éviter un excès de ce dernier. Il se forme d'abord, une leuco de constitution probable :

AzH^2 — AzH^2, HO — (noyau) — AzH — (noyau) — AzH^2, — S — — AzH^2

qui par oxydation se transforme en thionoline dont les sels alcalins sont bleus (1).

Enfin des thiazines d'un genre particulier ont été préparées à l'aide de la phénanthrènequinone et des acides p-diaminethiosulfoniques, ce sont des thioquinoxalines dont la formation s'effectue comme le montrent les schémas suivants :

$C^6H^4.CO$ / $C^6H^4.CO$ + H^2Az — S — (noyau) — $Az.R^2$, SO^3H = $C^6H^4.C.OH$ / $C^6H^4.C.OH$ + HAz = S — (noyau) — $Az.R^2$, SO^3

= $C^6H^4.C.Az$ = / $C^6H^4.C.S$ — (noyau) = AzR^2, SO^4H

On opère en milieu alcoolique ou acétique. Les colorants sont des bleu-vert solides à la lumière, aux acides et au lavage (2).

Signalons pour terminer ce chapitre un procédé de préparation des acides thiosulfoniques dérivés des amines et des métadiamines consistant à traiter le sulfure de l'amine par l'acide sulfureux. Au moyen de l'aniline o-disulfure, en suspension dans l'eau, et de l'acide sulfureux on obtient, par exemple, l'acide aniline-thiosulfonique (3).

V. — Dérivés de l'anthracène

Polyoxyanthraquinones. — En traitant l'α-nitroalizarine par l'acide sulfurique, Caro avait réalisé déjà la substitution du groupe AzO^2 par OH et obtenu de la purpurine, mais avec des rendements peu satisfaisants (*Liebig's Ann.*, 201, 353). Cette substitution peut s'effectuer plus régulièrement, dans certains cas, si l'on opère en présence d'acide borique. L'effet de ce dernier est considérable ; ainsi, l'acide p-dinitroanthrarufinedisulfonique chauffé en présence d'acide sulfurique seul à 150° ne subit pas de modification, tandis qu'en présence d'acide borique et à une température ne dépassant pas 90° un des groupes AzO^2 est remplacé par un groupe OH, ce qui donne lieu à la formation d'une mononitrotrioxyanthraquinonedisulfo. Si la température est portée à 120-150°, le deuxième groupe AzO^2 subit le même déplacement et on obtient la 1,4,5,8-tétraoxyanthraquinonedisulfo. Dans des conditions analogues, la paradinitroantharufine donne au bain-marie la 1,4,5,8-nitrotrioxyanthraquinone et à plus haute température la 1,4,5,8-tétraoxyanthraquinone. La dinitroanthrachrysonedisulfo fournit d'abord une nitropentoxydisulfo, puis à plus haute température l'hexaoxyanthraquinone avec élimination des groupes SO^3H. La 1,4-nitrooxyanthraquinone donne la quinizarine et l'α-nitro-Bordeaux d'alizarine donne l'alizarine pentacyanine (4).

L'acide borique adjoint à l'acide sulfurique concentré permet aussi la transformation nette des anthradiquinones ou des anthradiquinonimides en polyoxyanthraquinones ou en amidooxyanthraquinones (5) :

(OH, HO, OH) — CO — CO — (O, O) + 20 parties de H^2SO^4 et 5 parties d'acide borique → (OH, HO, OH) — CO — CO — (OH, OH, OH)

de même

(AzH, SO^3H, O) — CO — CO — (O, SO^3H, AzH) donne (AzH^2, HO, SO^3H, OH) — CO — CO — (OH, SO^3H, OH, AzH^2)

(1) Actienges f. Anilinfab., 117921, 7 février 1901. — (2) A. Fries. Mulhouse, 126963, 3 décembre 1901.
(3) The Clayton aniline Comp. 120504, 1er mai 1901. — (4) Bayer, 125579, 2 nov. 1901.
(5) Bayer, 119756, 17 avril 1901.

En traitant la dinitroanthraquinone brute sulfoconjuguée par le bioxyde de manganèse en présence d'acide sulfurique concentré, on réalise non seulement la substitution des groupes AzO^2 par des groupes OH, mais il y a, de plus, introduction de groupes hydroxyles et on obtient une hexaoxyanthraquinonesulfoconjuguée (1).

Lorsqu'on fait agir le brome sur les dérivés hydroxylés ou amidés de l'anthraquinone, on obtient, en général, des dérivés bromés de ces substances ; l'acide ruffigallique, par exemple, conduit à un dérivé bromé teignant la laine chromée en brun rouge (2). Certains dérivés amido-hydroxylés, cependant, donnent lieu dans les mêmes conditions à une réaction plus complexe ; c'est ainsi que la β-amidoalizarine, la β-amidoanthrapurpurine, la β-amidoflavopurpurine traitées par le brome échangent AzH^2 contre OH en même temps que le brome entre dans la molécule (3). La β-amidoalizarine, par exemple, traitée par le brome donne un anthragallol bromé identique avec celui qu'on obtient par bromuration de l'anthragallol ; la β-amidoflavopurpurine et la β-amidoanthrapurpurine donnent, de la même manière, des oxyanthragallols bromés. Ces colorants teignent la laine chromée en brun. Ces dérivés bromés, chauffés avec le bisulfite de soude, se transforment en acides sulfoniques : l'anthragallol bromé peut ainsi fournir un sulfo-anthragallol teignant la laine chromée en brun et la laine non mordancée en jaune clair. Le groupe sulfo de ce dérivé s'élimine sous l'action de l'acide sulfurique à chaud (4).

Le brome (ou le chlore) agissant non plus sur des oxyanthraquinones mais sur des produits de réduction de celles-ci, conduit à des dérivés contenant du brome fixé au carbone médian en même temps que dans les noyaux benzéniques (5). La disoxyalizarine, par exemple, donne :

$$C^6H^4 \left\langle \begin{array}{c} C\text{—}Br \\ C\text{—}OH \end{array} \right\rangle C^6H \left\langle \begin{array}{l} OH \\ OH \\ Br \end{array} \right.$$

composé qui, en solution alcaline, se transforme rapidement sous l'action de l'air en monobromalizarine et qui est apte à se condenser, avec une facilité surprenante, à la température ordinaire, avec les phénols ou leurs dérivés carboxylés (6) ; le phénol, la résorcine, le pyrogallol, l'acide salicylique, les naphtols peuvent être employés. On obtient des colorants que l'on peut considérer comme dérivant du phénylanthracène et qui teignent sur chrome en jaune brun, en brun, en vert olive (dans le cas du pyrogallol). Le colorant obtenu avec le phénol serait :

$$C^6H^4 \left\langle \begin{array}{c} C\text{—}C^6H^4.OH \\ C\text{—}OH \end{array} \right\rangle C^6H \left\langle \begin{array}{l} OH \\ OH \\ Br \end{array} \right.$$

il teint sur chrome en fournissant des nuances analogues à celles que donne le bois jaune.

Amidoanthraquinones et dérivés alphylés. — Un assez grand nombre de représentants de cette série ont été préparés au moyen des dérivés halogénés, soit de l'anthraquinone, soit des dérivés amidés de celle-ci. La 1,4-dichloranthraquinone traitée, à chaud, par l'aniline donne la diphényl-1,4-diamidoanthraquinone ou vert de quinizarine (7). La 1,4-nitrochloranthraquinone se comporte d'une manière analogue (8).

Les halogènes des anthraquinones amidohalogénées sont également remplaçables par des restes d'amines aromatiques, aussi, ces dérivés ont-ils été préparés en grand nombre. On a préparé des dérivés chlorés ou bromés de l'α-amidoanthraquinone (9) qui, sous l'action des amines aromatiques et sulfoconjugaison, fournissent des colorants verts ou bleus unissant bien (10). La 1,5-diamidoanthraquinone donne aussi des dérivés halogénés dans des conditions diverses. En faisant agir le chlore sur cette diamine en suspension dans l'acide acétique et à la température ordinaire, on obtient un produit rouge brique, insoluble, qui est peut-être une tétrachlordiamidoanthraquinone et qu'on peut transformer en un colorant, rappelant l'indigo, sous l'action de la paratoluidine (11). Si l'on pousse l'action du chlore jusqu'à solubilisation complète de la diamidoanthraquinone, on forme surtout un dérivé octochloré dans lequel les quatre H amidiques sont probablement remplacés par quatre Cl et qui, sous l'action des alcalis ou des réducteurs, se change en un mélange des dérivés penta et tétrachlorés (12).

Certains acides sulfoniques de la 1,5-diamidoanthraquinone traités par le chlore ou le brome donnent des dérivés halogénés en échangeant leurs groupes SO^3H contre les halogènes (13) ; il en est de même des dialphyldiamidoanthraquinonesulfonées du D.R.P. 108274 qui conduisent à des produits halogénés non sulfonés (14). Par contre, les acides monoamidoanthraquinonemonosulfoniques obtenus par réduction des nitro α et β de Claus (*Ber.* XV, 1514) donnent des dérivés halogénés sans élimination de SO^3H (15) ; de même aussi la 1,5-diamidodisulfo de 104901 qui,

(1) Meister, 107238, addition à 104244. — (2) Bayer, 114263. — (3) Bayer, 126015, 9 nov. 1901.
(4) Bayer, 125575, 30 oct. 1901. — (5) Bayer, 117923, 18 février 1901.
(6) Bayer, 117894, 7 février 1901. — (7) Bayer, 125698, 6 nov. 1901. — (8) Bayer, 126803, 9 déc. 1901.
(9) Bayer, 115048. — (10) Bayer, 126392, 26 nov. 1901. — (11) Badische, 120898, 11 mai 1901.
(12) Badische, 125094, 30 oct. 1901. — (13) Badische, 114840.
(14) Badische, 113292. — (15) Badische, 114262.

sous l'action du chlore naissant, donne un dérivé chloré teignant la laine en rouge écarlate et la laine chromée en bleu (1).

Tous ces dérivés halogénés chauffés avec des amines aromatiques échangent leur halogène contre des restes aminiques. On obtient alors des colorants bleus ou bleu vert, dont les acides sulfoniques teignent les mordants en nuances allant du violet au vert (2).

Le groupe AzO^2 peut, dans certains cas, subir le même déplacement que les halogènes ; ainsi, quand on chauffe la p-nitroamidoanthraquinone (nitration de l'acétyl α-monoamidoanthraquinone, Bayer, 125391) avec de l'aniline, il y a substitution de $AzHC^6H^5$ à AzO^2 et formation d'un colorant bleu (3). Ce colorant est identique avec celui qu'on obtient au moyen de la 1,4-amidooxyanthraquinone et de l'aniline, à 150-160°, en présence d'acide borique et répondant à la formule :

AzH. C^6H^5 — CO — CO — AzH^2

Par sulfoconjugaison, on obtient d'excellentes matières colorantes bleues pour laine non mordancée, solides aux alcalis. De plus, dans la p-dinitrodiamidoanthraquinone les deux groupes AzO^2 peuvent être remplacés par des restes d'amines primaires aromatiques, ce qui permet d'obtenir des composés de la forme :

AzH. R, AzH^2 — CO — CO — AzH^2, AzH. R

dont les acides sulfoniques sont des colorants bleus plus verdâtres que les précédents (4).

Les dinitroanthraquinones, chauffées avec les amines aromatiques, donnent également par déplacement des groupes AzO^2, des dialphyldiamidoanthraquinones (5) qui peuvent être nitrées (6), puis sulfoconjuguées (7). On arrive ainsi à des composés directement utilisables comme colorants. Dans le cas des 1,8 et 1,7-dinitroanthraquinones, la substitution des deux groupes AzO^2 peut être effectuée en deux phases. En diluant le mélange de dinitro et d'amine primaire avec la pyridine ou l'alcool, ou en ne chauffant que peu de temps, on obtient le dérivé mononitré-monoalphylidé tel que :

$$AzO^2 . C^6H^3 \langle {}^{CO}_{CO} \rangle C^6H^3 . AzH . C^6H^4 . CH^3 .$$

En prolongeant l'action de l'amine primaire on forme le dérivé dialphylidé (8).

Enfin, au lieu des dinitroanthraquinones on peut employer les deux acides mononitroanthraquinonesulfoniques obtenus par nitration de l'anthraquinonemonosulfonée : sous l'action des amines primaires, on obtient des colorants teignant la laine chromée ou non en nuances rouges, violettes ou brunes (9).

On a, de plus, préparé des acides tétramidoanthraquinonesulfoniques en dinitrant la diamidoanthraquinone brute oxalidée et traitant par le sulfite de sodium à chaud. Ce sont des poudres bleues solubles dans l'eau en bleu pur (10). La dinitrooxalide précédente peut, d'autre part, être transformée en tétramidosulfo par réduction au moyen du sulfure de sodium et sulfoconjugaison (11).

Enfin, par nitration des acides diamidoanthraquinonesulfoniques on obtient des colorants bleu violet, brun violet, qui donnent, sur laine chromée, des nuances solides à la lumière (12).

Amidooxyanthraquinones. — Certains dérivés oxyhalogénés et oxynitrés de l'anthraquinone permettent des réactions analogues à celles que nous venons de mentionner. Ainsi, les dérivés halogénés de la quinizarine, obtenus par l'action du brome ou du chlore sur la quinizarine, réagissent avec les amines aromatiques en donnant des dérivés alphylidés de la purpurine. Selon les conditions, on peut ne substituer que l'élément halogène ou faire entrer, en outre, des restes d'amines dans la molécule (13).

OH — Br (ou Cl) — OH

L'α-nitroquinizarine se comporte d'une manière analogue (14), et il est probable que les colorants résultant de l'action des amines primaires aromatiques sur la dibromdinitroanthrachrysone (15) et sur la brom-β-amidoalizarine (16) doivent leur formation à des réaction analogues.

D'autre part, les dérivés halogénés de certaines dialphyldiamidoanthraquinones (D. R. P. 106227) traités par l'acide sulfurique concentré, en présence d'acide borique, se transforment sans doute par fixation de groupes OH et sulfoconjugaison

(1) Bayer, 126393, 2 déc. 1901. — (2) Badische, 119362, 121121, 121528, 121684, 121685.
(3) Bayer, 125578. — (4) Bayer, 125666, 2 nov. 1901. — (5) Bayer, 125578, 2 novembre 1901.
(6) Badische, 106227. — (7) Badische, 111866. — (8) Badische, 112155, 1er juin 1901.
(9) Bayer, 126542, 26 nov. 1901. — (10) Badische, 113011. — (11) Meister, 126804, 2 déc. 1901.
(12) Meister, 127341, 13 déc. 1901. — (13) Badische, 108773. — (14) Bayer, 114199, addition à 86150.
(15) Bayer, 116867, 15 déc. 1900. — (16) Meister, 125581, 9 nov. 1901. — (17) Badische, 126603, 2 déc. 1901.

simultanée en colorants bleus pour laine (1). Comme colorants bleus de ce groupe, nous trouvons encore les acides diamidoanthrarufinedisulfonique et diamidochrysazinedisulfonique :

AzH² OH — CO — SO³H, SO³H — — CO —, OH AzH² et OH OH SO³H — — CO — — SO³H, — CO —, AzH² AzH²

obtenus par réduction des dinitro correspondants au moyen du sesquioxyde de soufre (2). La formation de ces composés est, dans ces conditions, précédée de celle de produits quinonimidés que l'on peut isoler (3) ; si l'on opère en présence d'acide borique et à plus basse température, on obtient directement les dérivés diamidés, à l'état d'éthers boriques, sans formation de produits intermédiaires (4). On peut aussi, dans certaines conditions, réduire la dinitrochrysazinedisulfo à l'état de dérivé dihydroxylaminique correspondant (5). Enfin, ces mêmes dérivés dinitrés-disulfonés traités par des réducteurs alcalins énergiques, comme le sulfure de sodium, se réduisent à l'état de diamido, en même temps qu'un groupe SO^3H est éliminé ; il peut même y avoir, en outre, réduction des groupes CO et dans le cas de la dinitroanthrarufinedisulfo, par exemple, formation d'un composé tel que :

AzH² OH OH (6) — C —, SO³H — — C —, OH OH AzH²

On a préparé, de plus, les acides monobromodiamidoanthrarufine et chrysazinesulfonique par réduction au moyen de Sn + HCl des dinitro correspondants (7) Ces dérivés présentent l'avantage, sur les dérivés correspondants non halogénés, de mieux résister au lavage.

Enfin, les acides diamidoanthrarufine et diamidochrysazinesulfonique ont été transformés en dérivés alcoylés au moyen de l'iodure de méthyle ou du sulfate de méthyle; les produits obtenus sont également des colorants bleus (8).

Divers. — Par l'action de l'acide sulfurique fumant et de l'acide borique en présence ou non d'agents réducteurs sur les dinitroanthraquinones, on obtient des colorants verdâtres (67102, 109613) qui manquent de solidité au lavage. Ces colorants, sous l'action simultanée de l'ammoniaque et des alcalis caustiques fixes (9) ou de ces derniers seuls sont transformés en colorants bleus solides au lavage dont la nature n'est pas indiquée. D'autres dérivés de constitution encore inconnue s'obtiennent au moyen des dinitroanthraquinones 1,8 et 1,5 soumises à l'action du sulfate de nitrosyle et de l'acide sulfurique monohydraté. Les produits qu'on obtient sont azotés mais ne contiennent pas de soufre (10).

On a réalisé, par contre, d'une manière très nette, la substitution des groupes AzO^2 dans les nitroanthraquinones par des restes mercaptaniques ; la réaction s'effectue en présence d'alcali conformément à l'équation ci-dessous :

$$C^{14}H^6O^2(AzO^2)^2 + KSC^6H^5 = 2KAzO^2 + C^{14}H^6O^2(SC^6H^5)^2$$

La 1,5-dinitroanthraquinone conduit par exemple à l'éther phénylique de la thioanthrarufine (11).

S. C⁶H⁵ — CO —, — CO —, S. C⁶H⁵

L'anthracène dissous dans un dissolvant neutre comme la nitrobenzine, traité par une quantité équivalente de AzO^3H, au-dessous de 50°, donne un produit intermédiaire qui, sous l'action des alcalis ou de l'acide sulfurique concentré, fournit un nitroanthracène. Sous l'action de l'acide chlorhydrique ce produit intermédiaire donne un nitrochlorure transformable également par les alcalis en nitroanthracène (12). Dans ce dernier, le groupe AzO^2 est uni à l'un des C centraux.

(1) Badische, 113934. — (2) Bayer, 108362, addition à 96364. — (3) Bayer, 113724.
(4) Bayer, 115858, 12 nov. 1901. — (5) Bayer, 119229, 23 mars 1901.
(6) Bayer, 108578, add. à 89027. — (7) Bayer, 114200. — (8) Meister, 125576, 5 nov. 1901.
(9) Badische, 119959, 29 avril 1901. — (10) Badische, 120622, 9 mai 1901. — (11) Meister, 113676.
(12) Bayer, 116951, 29 déc. 1901. — (13) Bayer, 127399, 30 déc. 1901.

Ce serait donc le mésonitroanthracène :

Selon Meisenheimer (1), le produit intermédiaire serait un mélange de :

$$C^6H^4 < C(H)(OH) \cdot C(H)(AzO^2) > C^6H^4 \quad \text{et de} \quad C^6H^4 < C(H)(O.AzO) \cdot C(H)(AzO^2) > C^6H^4$$

qui, tous deux, sous l'action de la soude caustique, se changent en mésonitroanthracène. Ce dernier réduit par $SnCl^2$ + HCl donne la mésoanthramine.

Les α-alphylidoanthraquinones, traitées par les agents déshydratants, donnent des combinaisons se distinguant par un caractère basique plus ou moins accentué et qui sont probablement des dérivés acridiques (2). Les produits de transformation de l'α-monoanilidoanthraquinone et de la 1,5-p-toluidoanthraquinone répondent peut-être aux constitutions suivantes :

et

VI. — Dérivés de l'acridine

La benzaldéhyde réagissant sur 1 molécule de m-diamine donne une anhydrobase qui, traitée par le chlorhydrate d'une amine p-substituée, à la température du bain-marie, se change d'abord en un composé intermédiaire (dénommé « Imide ») que le chlorhydrate de l'amine p-substituée transforme, à plus haute température, en dérivé acridique (3). Avec la benzaldéhyde, la métatoluylènediamine et le chlorhydrate de paratoluidine, par exemple, on obtient :

Cette réaction est identique à celle de la patente principale, il y a seulement substitution de la benzaldéhyde à la formaldéhyde.

D'autre part, au lieu de prendre une anhydrobase, on peut prendre le tétramidodialphylméthane (4) ou le tétramidodialphylphénylméthane (par exemple benzaldéhyde + 2 molécules de m-toluylènediamine) (5) : la paratoluidine agissant sur ces composés se substitue à 1 molécule de diamine, puis l'acridine se forme par élimination d'ammoniaque et oxydation.

En condensant un hydrol de la forme :

$$\frac{R}{R} > Az - C_6H_3(AzHCO.CH^3) - CH.OH - C_6H_4 - Az < \frac{R}{R}$$

avec la p-toluidine, la phénétidine, la β-naphtylamine, la m-phénylènediamine, on obtient des leucobases qui, par perte d'ammoniaque et oxydation, se transforment en colorants acridiques (6). On peut aussi, au lieu de l'hydrol précédent, prendre le dérivé méthanique correspondant et le chauffer, soit avec le chlorhydrate de m-toluylènediamine, soit avec la paratoluidine ; dans les deux cas, on obtient des colorants semblables à ceux obtenus au moyen de l'hydrol (7).

En condensant un m-amidophénol avec la formaldéhyde, on peut obtenir un diamidodioxydialphylméthane tel que :

$$HO, CH^3, AzH^2 \cdot C_6H \cdot CH^2 \cdot C_6H \cdot AzH^2, OH, CH^3$$

(1) *Ber.* XXXIII, 3547. — (2) Bayer, 126444, 7 déc. 1901. — (3) Badische, 118075, addition à 107517.
(4) Badische, 118076, 22 février 1901. — (5) Badische, 125697, 9 nov. 1901, add. à 118075.
(6) Bayer, 114261. — (7) Bayer, 116353, 24 nov. 1900.

qui, sous l'action des acides minéraux, perd AzH^3 et donne une leucoacridine dihydroxylée de la forme :

HO — [benzène] — AzH — [benzène] — OH [1]
CH^3 — … — CH^2 — … — CH^3

Celle-ci peut encore s'obtenir par substitution de OH à AzH^2 dans la diamido :

AzH^2 — [benzène] — AzH — [benzène] — AzH^2
CH^3 — … — CH^3 — … — CH^3

par l'action des acides minéraux à haute température. On peut même régler la réaction de façon à n'échanger qu'un seul groupe AzH^2 contre OH et à former une amidooxyacridine [2].

L'acridine chauffée avec le soufre à 200° donne la thioacridone :

$C^6H^4 \langle {CS \atop AzH} \rangle C^6H^4$

qu'on peut aussi obtenir au moyen de l'acridone :

$C^6H^4 \langle {CO \atop AzH} \rangle C^6H^4$

par l'action du phosphore et du soufre à 200° [3]. La thioacridone, sous l'action du PCl^5 ou du brome en présence de phosphore rouge, fournit des dérivés halogénés (mésochlor ou mésobromacridine) qui, sous l'action de l'iodure de potassium, conduisent au dérivé iodé correspondant [4].

Enfin, quelques dérivés acridiques ont été soumis à l'action des agents d'alcoylation, on a préparé, par exemple :

CH^3 — [benzène] — CH — [naphtalène]
AzH^2 — … — Az — …
Br C^2H^5

en traitant le dérivé acétylé de l'amidotolunaphtacridine par le bromure d'éthyle à 140-150°, puis désacétylant [5]. Ce produit éthylé teint le coton tanné en orangé rouge. En outre, par alcoylation des différentes naphtacridines des patentes 104667, 104748, 108273, on a obtenu des jaunes orange [6].

VII. — Groupe de l'indigo

Avant de décrire les nouvelles réactions qui ont conduit à la préparation de l'indigo, nous mentionnerons quelques brevets relatifs à la préparation de matières premières employées pour l'obtention de ce colorant. Nous trouvons d'abord deux procédés de préparation de l'acide anthranilique. Le premier consiste à oxyder l'o-acétotoluide au sein d'une solution aqueuse saturée d'un sel alcalin (KCl par exemple), au moyen du permanganate de potasse [7]. Dans ces conditions, les rendements sont satisfaisants, parce que l'acétotoluide, peu soluble dans les solutions salines, échappant en grande partie à l'action saponifiante de la potasse mise en liberté c'est le phénomène d'oxydation qui devient prépondérant. Le second procédé permettant de préparer l'acide anthranilique consiste à faire agir un alcali ou un alcalinoterreux sur l'o-nitrotoluène en milieu alcoolique [8]. On fait bouillir, par exemple :

O-Nitrotoluène	137 kilogrammes
Soude	120 »
Alcool	500 »

quand l'odeur de l'o-nitrotoluène ne se fait plus sentir, on ajoute du sulfhydrate d'ammoniaque et on fait bouillir. On sépare l'acide anthranilique formé par l'un des procédés usuels.

Quelques brevets concernent la préparation de l'acide phénylglycine-o-carbonique. Cet acide a été obtenu, soit par l'action de l'acide chloracétique sur les sels alcalins ou alcalinoterreux de l'acide anthranilique, en solution aqueuse au-dessous de 100° [9], soit en faisant agir l'acide benzoïque o-chloré ou o-bromé sur les sels alcalins du glycocolle [10]: la solution aqueuse du mélange des deux composés est évaporée à sec, puis on monte la température jusqu'à 220°. On reprend par l'eau et précipite l'acide phénylglycine carbonique par HCl.

On peut encore partir de l'acide o-tolylamidoacétique que l'on nitrose, oxyde et dénitrose par l'alcool et l'acide chlorhydrique [11].

(1) Cassella, 120466, 3 mai 1901. — (2) Cassella, 121686, 10 juin 1901.
(3) Kalle, 120586, 14 mai 1901. — (4) Kalle, 122607, 20 juillet 1901.
(5) Ullmann, 118439, 26 février 1901.
(6) Actienges. f. Anilinfab., 117065, 31 déc. 1900.
(7) Chem. Fab. anciem. Goldenberg Geromont et Cie, 119462, 26 mars 1901.
(8) Badische, 114839. — (9) Badische, 127178, 18 déc. 1901.
(10) Meister, 125456. — (11) D. Vorländer et Rudolf, 121827, 6 juin 1901.

$C_6H_4(AzH.CH^2.COOH)(CH^3)$ ⟶ $C_6H_4(Az(AzO).CH^2.COOH)(CH^3)$ ⟶

$C_6H_4(Az(AzO).CH^2.COOH)(CO.OH)$ ⟶ $C_6H_4(AzH.CH^2.COOH)(CO.OH)$

Ou bien, on peut préparer l'acide ω-cyanométhylanthranilique en faisant agir le cyanure de potassium et la formaldéhyde sur le chlorhydrate de l'acide anthranilique (réaction de Miller et Plœchl pour la préparation des nitriles) et saponifier le nitrile par la soude caustique (1). En effectuant la saponification de l'acide ω-cyano-méthylanthranilique par l'acide sulfurique ou l'acide chlorhydrique en présence d'alcool, on obtient les éthers neutres de l'acide phénylglycinecarbonique :

$C_6H_4(AzH.CH^2.COOR)(CO.OR)$ (2)

quant aux monoéthers :

$C_6H_4(AzH.CH^2.COOR)(COOH)$ et $C_6H_4(AzH.CH^2COOH)(COOR)$

ils ont été préparés les premiers en faisant agir les éthers chloracétiques sur l'acide anthranilique, les seconds au moyen de l'acide chloracétique et des éthers anthraniliques (3).

L'acide phénylglycine o-carbonique a été, de plus, transformé en dérivé acétylique par l'action de l'anhydride acétique en présence d'un alcali (4).

Enfin, si l'on fait agir l'acide monochloracétique sur des m-diaminesulfonées, on obtient des acides amido-phénylglycine-sulfoniques, que nous mentionnerons en cette place, bien qu'ils ne soient probablement pas destinés à la préparation de dérivés indigotiques (5).

Le nitrile de l'acide phénylglycine-o-carbonique obtenu comme il est dit plus haut par le procédé de Miller et Plœchl fournit de l'indigo quand on le traite par un oxydant ou un déshydratant. Toutefois, les rendements en indigo sont plus élevés lorsqu'on part du dérivé méthyl-acétylé de ce nitrile :

$C_6H_4(CO.OCH^3)(Az(CO.CH^3).CH^2.C.Az)$

Pour transformer ce dérivé en indigo, on le dissout dans la naphtaline fondue, on ajoute de la soude caustique et on chauffe à 150-170° en agitant. On décante la naphtaline, traite le résidu par la vapeur d'eau, oxyde au moyen d'un courant d'air et précipite à l'ébullition par l'acide chlorhydrique ; on obtient l'indigo à l'état cristallisé (6).

Lorsqu'on fond un mélange d'acide benzoïque o-chloré ou o-bromé et de glycocolle avec un excès d'alcali caustique, on obtient une masse jaune orange dont la solution aqueuse dépose de l'indigo sous l'action oxydante de l'air. Et si, dans le mélange, on remplace le glycocolle par le méthylglycocolle (sarcosine) ou l'éthylglycocolle, on arrive au diméthyl ou au diéthylindigo (7).

Le dérivé

$$CO\left(Az\begin{cases}C^6H^5\\CH^2.COOC^2H^5\end{cases}\right)^2$$

obtenu par l'action du phosgène sur l'éther éthylique de l'acide phénylamidoacétique (121198) conduit également à l'indigo par fusion avec les alcalis caustiques (8).

A côté des modes de préparation de l'indigo signalés précédemment nous avons cette fois à décrire deux véritables synthèses dues à T. Sandmeyer.

Wallach a montré (*Ber.* 5, 251), que le chloral et l'aniline réagissent en donnant la trichloréthylidène diphényldiamine $Cl^3C.CH(AzHC^6H^5)^2$. La réaction est toute différente si l'on opère en présence de chlorhydrate d'hydroxylamine. Dans ce cas, l'oxygène aldéhydique du chloral se

(1) Leonhardt et Cie, 120105, 11 avril 1901 et 117924, 9 février 1901.
(2) Leonhardt et Cie, 120138, 1er mai 1901.
(3) Chem. fab. von Heyden, 122687, 16 juillet 1901.
(4) Badische 122473, 15 juillet 1901. — (5) Bayer, 113941.
(6) H. Erdmann, 123695, 11 sept. 1901. — (7) Meister, 120900, 13 mai 1901.
(8) Badische, 123368, 3 sept. 1901.

combine à l'hydrogène amidique de l'hydroxylamine et ce sont les atomes de chlore qui agissent sur l'aniline ; on obtient alors l'isonitrosoéthényldiphénylamidine :

$$C_6H_4(-Az)=C(-AzH.\,C^6H^5)-C(H)(=Az.\,OH)$$

qui, sous l'action de l'acide sulfurique concentré, à chaud, perd AzH^3 et se change en isatine α-anilide de laquelle on peut obtenir l'isatine, puis l'indigo. D'ailleurs, cette anilide se transforme en indigo par réduction au moyen du sulfure d'ammonium (1). Telle est la première synthèse de Sandmeyer. La seconde consiste à traiter la thiocarbanilide, soit par l'oxyde de plomb ou un sel de plomb en présence d'un cyanure alcalin, soit par le cyanure basique de plomb. On obtient par élimination de H^2S et fixation de CAzH l'hydrocyanocarbodiphénylimide (2)

$$CS\begin{cases}AzH.\,C^6H^5\\AzH.\,C^6H^5\end{cases} - H^2S + CAzH = \underset{CAz}{C}\begin{cases}AzC^6H^5\\AzH.\,C^6H^5\end{cases}$$

et celle-ci sous l'action du sulfhydrate d'ammonium jaune fixe H^2S et donne la thioamide suivante (3) :

$$\underset{CS.\,AzH^2}{C}\begin{cases}Az.\,C^6H^5\\AzH.\,C^6H^5\end{cases}$$

Il y a lieu d'insister sur l'emploi, dans cette réaction, du sulfhydrate jaune, car le sulfhydrate incolore donne lieu principalement à la réaction suivante :

$$\underset{CAz}{C}\begin{cases}Az.\,C^6H^5\\AzH.\,C^6H^5\end{cases} + 2\,H^2S = \begin{matrix}CS.\,AzHC^6H^5\\|\\CS.\,AzH^2\end{matrix} + C^6H^5AzH^2$$

La thioamide précitée donne presque quantitativement sous l'action de l'acide sulfurique concentré, à chaud, l'isatine α-anilidée, avec mise en liberté de AzH^3 et de H^2S (lequel en présence de H^2SO^4 donne H^2O, S et SO^2) et fermeture de la chaîne (4) :

$$C_6H_5-AzH-\underset{CS.\,AzH^2}{C}=Az.\,C^6H^5 + H^2SO^4 = C_6H_4\begin{cases}Az\\CO\end{cases}\!\!>C.\,AzH.\,C^6H^5 + AzH^3 + SO^2 + H^2O + S$$

Et enfin, l'isatine α-anilidée traitée par le sulfure d'ammonium, donne par réduction l'indigo pur. Si l'on effectue ce traitement en présence d'une certaine quantité d'isatine, on forme en même temps que l'indigo une certaine quantité d'indirubine (indigopurpurine), qui donne au produit synthétique la nuance rougeâtre du produit naturel (5).

Divers homologues de l'indigo peuvent encore être obtenus par cette méthode, car les homologues de la thiocarbanilide permettent la préparation de dérivés de la forme :

$$\underset{CS.\,AzH^2}{C}\begin{cases}AzHR\\Az.\,R'\end{cases} \quad (6)$$

(dans lesquels R ou R' = phényl, tolyl, xylyl, naphtyl) et ceux-ci sous l'action de l'acide sulfurique concentré, à chaud, se changent en dérivés de l'isatine (7): Ainsi, avec le dérivé di-o tolylique, on obtient l'o-méthylisatine de constitution :

$$CH^3-C_6H_3\begin{cases}Az\\CO\end{cases}\!\!>C.\,AzH-C_6H_4-CH^3 \quad \text{ou} \quad CH^3-C_6H_3\begin{cases}AzH\\CO\end{cases}\!\!>C.\,AzH-C_6H_4-CH^3$$

(1) Geigy, 113848, 113979, 113981, 119280.
(2) Geigy, 115169. — (3) Geigy, 113978.
(4) Geigy, 113980. — (5) Geigy, 119280.
(6) Geigy, 115464. — (7) Geigy, 115465.

avec le dérivé mixte phényl-o-tolylique :

C(AzH. C^6H^5)(=Az — C^6H^3 — CH^3) — CS. AzH^2 on obtient surtout C^6H^4<Az / CO>C. AzH — C^6H^4 — CH^3

et accessoirement :

CH^3 — C^6H^3<Az / CO>C. AzH. C^6H^5

Tous ces dérivés anilidés traités par le sulfure d'ammonium donnent les dérivés indigotiques correspondants (1).

Mentionnons ici, à cause de leur commune origine avec les précédents, deux brevets relatifs, l'un à la préparation d'une combinaison de l'isatine anilide avec l'acide sulfureux (2), l'autre à celle d'un chlorhydrate cristallisé de l'isatine anilide par mélange d'une solution sulfurique d'isatine anilide avec une solution refroidie de chlorure de sodium (3).

D'autres dérivés de l'indigo ont été obtenus en traitant les sels des éthers acides de la phénylglycine o-carbonique par l'anhydride acétique, puis par l'air ou un oxydant en milieu alcalin. On chauffe, par exemple,

Cl — C^6H^3 (— AzH. CH^2. $COOC^2H^5$, — COONa) ou Cl — C^6H^3 (— AzH. CH^2. COONa, — $COOC^2H^5$)

peu de temps en présence d'anhydride acétique, on distille sous pression réduite pour éliminer l'anhydride et chauffe le résidu avec une solution de soude étendue. La solution obtenue dépose le dérivé indigotique sous l'action oxydante de l'air (4).

Enfin, les dérivés de la forme :

C^6H^4<Az(Ac) / C(OH)>C. COOR

préparés en faisant agir avec circonspection, les alcoolates ou la potasse alcoolique sur les éthers des acides acidylphénylglycinecarboniques, fournissent de l'indigo sous l'action des alcalis ou de l'acide sulfurique concentré (5).

Signalons encore la préparation d'un blanc d'indigo diacétylé (6), celle d'une combinaison de formaldéhyde et d'indigo blanc, stable à l'air et destinée à l'impression (7) et aussi la préparation d'éthers carboniques de l'indigo blanc par l'action sur celui-ci du phosgène ou des éthers chlorocarboniques. Ces dérivés carboniques, qui supportent la dessication au bain-marie sans altération, régénèrent l'indigo blanc sous l'action des alcalis et peuvent être utilisés en impression (8).

Enfin, il a été observé que les dérivés leuco-indigotiques, indoxyle, acide indoxylique, blanc d'indigo en suspension ou en dissolution dans un milieu neutre ou faiblement alcalin étaient transformés en indigo par le soufre (9).

A côté des dérivés précédents qui sont exclusivement indigotiques, nous pouvons placer un colorant jaune obtenu par condensation de l'acide isatine sulfonique avec la phénylhydrazine (10) et rappeler les colorants basiques préparés au moyen de dérivés de l'indol et qui ont été décrits dans le chapitre consacré au triphénylméthane.

(A Suivre).

(1) Geigy, 119831. — (2) Geigy, 125916.
(3) Geigy, 123887. — (4) Chem. Fab. von Heyden, 120321.
(5) Farbw. Mülheim, 126962. — (6) B. Drescher, 126799.
(7) Badische, 120318. — (8) Badische, 121866, 20 juin 1901.
(9) Badische, 122739, 17 juillet 1901. — (10) Geigy, 122233.

ESSENCES. — PARFUMS

Sur l'essence de jasmin

Par **M. A. Hesse**

(*Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft*, 1901, p. 291)

Cinquième mémoire (1)

Dans mon quatrième mémoire sur l'essence de jasmin, j'ai fait savoir que je me proposais de poursuivre, sur des matériaux plus considérables tirés de la récolte de jasmin de 1900, mes recherches relatives à la formation et à l'altération de l'arome de jasmin. L'étude complète des matériaux exigera beaucoup de temps encore. En me réservant de publier plus tard les résultats définitifs de mes recherches, je crois utile de livrer à la publicité ceux des résultats déjà obtenus, qui répondent dès à présent à quelques-uns des problèmes non encore résolus. En même temps, ils permettent de réfuter le doute qui a été exprimé quant à l'authenticité de l'essence de jasmin que j'avais entre les mains.

Il y a quelque temps, Jeancard et Satie (2) publiaient des « études analytiques sur quelques essences du jasmin ». Dans ce travail, les auteurs cherchent à montrer que les recherches instituées avec des pommades de jasmin doivent, à leur avis, être entachées d'erreurs, étant donné que, d'après leurs analyses, 1 kilogramme de pommade de jasmin renferme 0,05 gr. de benjoin, 0,25 gr. d'essence d'orange, et 3 grammes d'essence de jasmin. L'essence obtenue au moyen de pommade renfermerait donc 11 °/₀ de corps étrangers au jasmin. Pour parer à ces inconvénients, ces chimistes ont opéré un enfleurage de jasmin, au moyen de vaseline qui ne contenait ni benjoin, ni huiles essentielles. Ils ont ainsi obtenu une essence de jasmin dont la densité variait de 0,9099 à 0,9201, et le pouvoir rotatoire de + 0°,30′ à 0°,32′ (l = 20 millimètres), et qui renfermait 27,7 à 33,75 d'éthers (exprimés en acétate de benzyle).

Les données publiées par Jeancard et Satie, si elles étaient exactes, pourraient susciter des doutes quant à l'authenticité de l'essence de jasmin qui a fait l'objet de mes recherches. Car les propriétés de l'essence indiquées par ces auteurs, s'écartent considérablement de celles que nous avons trouvées antérieurement. Mais j'ai déjà fait ressortir (3), que la quantité de fleurs d'oranger employée pour préparer le « corps », était tellement petite (1/30 de la quantité de fleurs de jasmin), qu'elle ne pouvait apparemment modifier d'une manière appréciable les propriétés de l'essence de jasmin. Mais l'influence que l'addition de 0,05 gr. de benjoin à 1 kilogramme de pommade peut exercer sur la composition de l'essence, échappe entièrement à ma compréhension. En épuisant les pommades par l'alcool, l'acétone, etc., la résine de benjoin passe, naturellement, dans l'extrait, mais lors de la rectification de celui-ci dans un courant de vapeur, elle reste dans le résidu de distillation (4).

Que Jeancard et Satie aient obtenu à l'enfleurage au moyen de vaseline des résultats tellement divergents, ceci s'explique facilement d'une part, par le fait qu'ils n'ont pas purifié leur essence de jasmin par rectification dans un courant de vapeur, et d'autre part par le fait que, lors de l'extraction de la pommade à la vaseline, de grandes quantités de vaseline entrent en solution. Naturellement, la densité et la teneur en éthers de l'essence de jasmin obtenue, diminuent en conséquence. Si Jeancard et Satie se donnent la peine de débarrasser leur essence de jasmin des impuretés non volatiles et de la vaseline, ils obtiendront un produit qui aura les mêmes propriétés que l'essence que j'ai examinée. Toutefois, la complète élimination de la vaseline n'est pas bien facile à effectuer, car la vaseline est un peu volatile dans un courant de vapeur (voir plus loin).

Bien que, pour les raisons qui viennent d'être exposées, les objections soulevées par Jeancard et Satie contre les matériaux que j'ai examinés n'aient aucune valeur, il nous a paru intéressant d'entreprendre l'enfleurage des fleurs du jasmin au moyen d'un « corps » pur et exempt de toute trace d'essence de fleurs d'oranger, surtout en vue de résoudre la question de savoir si les fleurs de jasmin engendrent de l'éther méthylanthranilique lors de l'enfleurage.

Dans ce mémoire, j'expose les résultats obtenus avec des matériaux d'une pureté irréprochable, en tant qu'ils répondent aux questions suivantes :

1° Combien d'essence les fleurs de jasmin fournissent-elles à l'enfleurage ?

2° Quelles sont les propriétés que possède l'essence de jasmin obtenue au moyen de fleurs de jasmin pures ?

3° L'éther méthylique de l'acide anthranilique forme-t-il une partie constitutive normale de l'essence de jasmin ?

I. — Sur la demande de la maison Heine et Cie, la maison Pilar frères, à Grasse-Cannes, a préparé 1 000 kilogrammes de pommade de jasmin, sans parfumer au préalable le « corps » par d'autres fleurs.

---

(1) *Moniteur scientifique*, 1899 et 1900, p. 191.
(2) *Bulletin de la Soc. Chim.*, t. XXIII, p. 255 ; *Chem. Centralblatt*, 1900, p. 262.
(3) *Berichte*, 1899, pp. 565 et 575.
(4) Nous avons constaté que, soumis à la distillation dans un courant de vapeur, le benjoin ne fournit que des traces d'acide benzoïque. 10 kilogrammes d'un « corps » additionné de 10 grammes de résine, n'ont donné à la distillation qu'une trace d'une huile volatile dans un courant de vapeur.

L'addition de petites quantités de résine de benjoin a été jugée nécessaire pour conserver la graisse. La présence de cette résine n'exerce aucune influence sur les propriétés de l'essence de jasmin obtenue. Pour chaque kilogramme de pommade, on a employé 2 kilogrammes et demi de fleurs de jasmin. Lors de la séparation des fleurs épuisées, il y a eu une forte perte de graisse, de telle sorte que, finalement, on n'a obtenu que 865 kilogrammes de pommade. Sur cette pommade bien mélangée, on a prélevé un échantillon de 25,5 kil., dont on a déterminé la teneur en essence. Obtenu : 111,6 gr. d'essence, soit 4,46 gr. par kilogramme de pommade de jasmin. D'où il résulte que 1 000 kilogrammes de jasmin fournissent 1 684 grammes d'essence à l'enfleurage durant 24 heures. J'ai trouvé antérieurement, que par l'*extraction* de 1 000 kilogrammes de fleurs de jasmin, on pouvait obtenir 178 grammes d'essence de jasmin.

Les fleurs de jasmin ont donc produit pendant 24 heures d'enfleurage, neuf fois autant d'essence qu'elles renfermaient au moment de la cueillette.

Pendant ces dernières années, une vive agitation s'est manifestée en France contre la fabrication de pommades ; on se prononce résolument pour l'extraction des fleurs par des dissolvants volatils. En Allemagne, on s'est aussi joint à cette agitation. Je suis cependant d'avis que nos déterminations antérieures et récentes des quantités d'essence *développées par les fleurs de jasmin au cours de l'enfleurage*, montrent que, dans l'extraction des fleurs de jasmin, il ne saurait être question d'une utilisation rationnelle des matériaux précieux. Le procédé d'extraction est peut-être bon pour d'autres fleurs, mais pour l'obtention du parfum de jasmin, l'enfleurage est le seul procédé rationnel.

II. — L'essence de jasmin retirée de la pommade mentionnée plus haut avait les propriétés suivantes : Densité à 15° : 1,015 ; rotation optique + 3°,20' (10 millimètres) ; indice de saponification : 268,8 = 71,6 % d'acétate de benzyle.

Il en résulte que l'huile essentielle obtenue par enfleurage de fleurs de jasmin *pures*, possède les mêmes propriétés que l'essence retirée des pommades de jasmin de bonne qualité, et de diverses provenances.

Si la remarquable constance de propriétés des essences retirées de différentes pommades prouvait, jusqu'à un certain point, que la préparation des « corps » employés pour l'enfleurage ne pouvait exercer aucune influence sur la composition de l'essence, les nouvelles données ont démontré, d'une manière concluante, que l'essence que j'avais examinée était pure.

D'autre part, l'opinion d'après laquelle « les pommades de fleurs ne fournissent pas de matériaux sûrs pour l'étude scientifique des parties constitutives des fleurs » (1), ne s'applique pas aux pommades de jasmin que j'ai examinées.

Bien au contraire, une bonne pommade de jasmin constitue la matière première la plus appropriée à l'étude du parfum de jasmin.

Pour déterminer si l'enfleurage au moyen d'huile de vaseline fournit une essence différente de celle qui s'obtient par enfleurage au moyen de graisse, comme on pourrait le suppposer d'après les données de Jeancard et Satie, j'ai examiné un produit préparé par Pilar frères, au moyen de fleurs de jasmin pures et d'huile de vaseline, sans addition aucune de benjoin ou d'essence.

10,5 kil. de cette « huile de jasmin neutre », ont fourni, à l'extraction par l'alcool, 43 grammes d'une essence qui laissait toujours déposer des gouttelettes d'huile de vaseline, malgré la congélation réitérée des extraits. Par rectification dans un courant de vapeur, on a obtenu une essence qui avait les propriétés suivantes : densité à 15° : 0,975 ; rotation optique : + 2° ; teneur en éthers : 58 % (exprimée en acétate de benzyle). L'essence ne donnait pas de solution limpide avec l'alcool, tandis que l'essence retirée de pommade de jasmin, se dissout dans l'alcool en formant une solution limpide. Abandonnée à elle même, l' « huile de jasmin » en solution alcoolique, laisse déposer des gouttes de vaseline. Il en résulte que l'essence de jasmin extraite au moyen de vaseline, ne saurait être obtenue à l'état pur, même par rectification dans un courant de vapeur, à cause de la solubilité partielle dans l'alcool et de la légère volatilité de l'huile de vaseline. D'après les données fournies par Pilar frères, on arrive à la conclusion que, par l'enfleurage de 1 000 kilogrammes de fleurs avec de la vaseline, on n'obtient que 1 053 grammes d'essence de jasmin. Abstraction faite de la teneur de celle-ci en vaseline, on voit que l'enfleurage au moyen d'huile de vaseline, n'est pas aussi rationnel que l'enfleurage au moyen de graisse.

3° L'essence de jasmin isolée soit de la pommade de jasmin, soit du jasmin vaseliné montre une fluorescence parfaitement visible et qui, comme l'ont démontré des recherches plus approfondies, est due à la présence de petites quantités d'éther méthylique de l'acide anthranilique. La présence de cet éther a été démontrée aussi bien par l'ancienne méthode (extraction par de grandes quantités d'acide sulfurique à 10 %) que par la méthode plus exacte décrite dans la note suivante.

50 grammes d'essence de jasmin dissous dans 150 grammes d'éther desséché sur du sodium métallique, ont été traités par 2 centimètres cubes de mélange d'éther et d'acide sulfurique, comme il sera décrit plus loin. Le précipité jaune brun obtenu était soluble dans l'eau à un faible résidu résineux près.

Titrée au moyen de potasse caustique demi normale, la solution a exigé 4,25 cc. ; saponifiée à chaud, elle a exigé 1,6 cc. $\frac{n}{2}$ — KOH. Ces nombres montrent que l'essence de jasmin renferme *un second produit basique* qui n'est pas saponifiable. La nature exacte de ce produit nous est encore inconnue. En se basant sur le nombre obtenu à la saponification (1,6 cc.), on arrive à la conclusion que l'essence de jasmin contient 0,242 % d'éther méthylique de l'acide anthranilique (Le dosage de cet éther dans l'essence retirée d'une bonne pommade de jasmin du commerce, a donné 0,3 %).

En épuisant par l'éther les lessive de saponification alcalines, on a obtenu une petite quantité d'une

(1) *Geschäftsbericht von Schimmel et Cie*, avril-octobre, 1900

substance dont l'odeur rappelait celle de la pyridine. Les lessives épuisées par l'éther, acidulées par l'acide acétique et de nouveau épuisées par l'éther ont fourni 0,06 gr. d'un acide cristallin qui, recristallisé dans l'eau chaude, fondait entre 144 et 145°.

Les résultats que je viens d'exposer donnent aux questions posées plus haut les réponses suivantes :

1° Par l'enfleurage des fleurs de jasmin au moyen de graisse, on obtient dix fois autant d'essence que par l'extraction des fleurs au moyen de dissolvants volatils ;

2° Les propriétés de l'essence obtenue exclusivement avec des fleurs de jasmin pures sont les mêmes que celles de l'essence retirée de pommades de jasmin de bonne qualité ;

3° L'essence de jasmin renferme, comme partie constitutive normale, de l'éther méthylique de l'acide anthranilique, qui semble se former lors de l'enfleurage.

Sur l'essence de jasmin.

Par **M. Albert Hesse.**

(*Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft*, 1901, p. 2916.)

Sixième mémoire (1).

Dans mes premières recherches comparées sur les différents procédés pour l'obtention du parfum de jasmin, j'ai annoncé que l'étude de la teneur en parfum des fleurs de jasmin serait reprise sur une quantité plus grande de matériaux provenant de la récolte de 1900. Dans une communication préliminaire (2), j'ai dit alors expressément que l'étude approfondie des produits que j'avais entre les mains me prendrait encore beaucoup de temps.

Sans tenir compte des usages établis en pareille matière, M. E. Erdmann (3) a publié, contre mes méthodes d'analyse et contre les résultats que j'ai obtenus, une polémique — pas trop chargée de preuves expérimentales — qui m'oblige à livrer, dès à présent, à la publicité quelques fragments de mon travail, bien que j'eusse préféré d'attendre les résultats de quelques expériences instituées sur la nouvelle récolte de jasmin.

Les objections soulevées par M. Erdmann contre mes recherches peuvent être résumées comme suit :

I. Après avoir examiné *un seul* produit du commerce et y avoir décelé la présence d'éther méthylique de l'acide anthranilique, M. Erdmann tient pour *impossible* que cet éther puisse se former au cours de l'enfleurage. De mes recherches personnelles et des renseignements qui m'ont été fournis par les fabricants de parfums de fleurs, j'ai tiré la conclusion que l'éther méthylique de l'acide anthranilique *semble* se former lors de l'enfleurage.

J'ai examiné de nouveau les échantillons d'essence de jasmin employée dans ces recherches et je n'y ai pu déceler la moindre trace d'éther méthylique de l'acide anthranilique. Dans une lettre, datée du 3 mars 1900, M. Pillet, qui doit avoir une grande expérience de ces choses, me dit que les *extraits* directs de fleurs de jasmin ne montrent, à l'inverse des extraits de pommade, *aucune fluorescence*. Mais pour contrôler encore une fois les recherches faites antérieurement, j'ai examiné un nouvel envoi de « jasmin pur ».

M. Pillet a accompagné cet envoi, qui lui avait été expressément commandé pour des recherches scientifiques, de la note suivante : « C'est le produit tiré directement de la fleur. Vous pouvez l'étudier scientifiquement en toute garantie ». Le produit obtenu le 3 août 1901 et provenant de la même récolte que l'essence examinée antérieurement, une huile jaune brun possédant une fine odeur de jasmin, avait une densité de 0,915 à 15° et un indice de saponification de 86.

30 grammes de cette huile ont été dissous dans l'éther sec et la solution a été traitée par un mélange d'éther et d'acide sulfurique. Il ne s'est pas formé de précipité. La solution éthérée a été épuisée par l'eau, la solution aqueuse contenant l'acide sulfurique employé a été évaporée au tiers environ de son volume, le résidu refroidi a été traité par une solution de carbonate de soude et épuisé par l'éther. Les extraits éthérés n'*étaient pas* fluorescents. Evaporés, ils n'ont fourni pas trace d'éther méthylique de l'acide anthranilique. Le résidu à peine visible présentait une substance à odeur narcotique et qui devait être identique à la base qui accompagne en très petite quantité l'éther méthylique de l'acide anthranilique (4), car elle ne changeait pas d'odeur après avoir été chauffée avec la potasse caustique.

Les extraits éthérés débarrassés de l'acide sulfurique par épuisement à l'eau, ont été distillés dans un courant de vapeur pour séparer l'essence d'avec les composés non volatils dont la présence aurait pu empêcher l'éther méthylique de se déposer. La portion distillée (6,1 gr.) présentait une huile jaune clair qui a été dissoute dans l'éther sec et traitée par le mélange éther-acide sulfurique pour déceler la présence de l'éther méthylique. La solution éthérée montrait une fluorescence extrêmement faible et qui n'était visible qu'à la lumière solaire directe. Un liquide contenant 0,05 % d'éther méthylique possède une fluorescence beaucoup plus accentuée. D'ailleurs, l'essence de jasmin et l'essence de fleurs d'oranger sont quelque peu fluorescentes, même après saponification. L'addition de mélange éther-acide

---

(1) Voir *Moniteur scientifique*, mars 1901, p. 191.
(2) Voir le mémoire précédent.
(3) *Berichte*, 1901, p. 291.
(4) *Berichte*, pp. 295 et 300, 1901.

sulfurique à la solution éthérée *n'a pas produit* de précipité ; il s'est formé un léger trouble, tandis que 6 grammes d'une solution à 0,1 % d'éther méthylique de l'acide anthranilique dans l'alcool benzylique ont fourni des quantités notables d'un précipité cristallin de sulfate méthylanthranilique qui a pu être séparé par le filtre, titré et saponifié. Les solutions éthérées sulfuriques ont été de nouveau épuisées par l'eau, et les extraits aqueux ont été évaporés. Le résidu ne contenait point de sulfate méthylanthranilique.

Les expériences qui précèdent confirment donc pleinement les résultats obtenus antérieurement : les extraits incontestablement purs, obtenus en épuisant les fleurs fraîches par des solvants volatils, ne contenaient pas d'éther méthylique de l'acide anthranilique en quantité appréciable.

Tant que M. Erdmann n'indiquera pas exactement la provenance, les propriétés, la teneur en essence, etc. de son produit, tant qu'il ne dosera pas exactement l'éther méthylique de l'acide anthranilique dans ce produit, sa simple assertion, quelque tranchante qu'elle soit, ne dira rien contre la conclusion que j'ai tirée de mes expériences antérieures, à savoir : que l'éther méthylique de l'acide anthranilique se forme au cours de l'enfleurage des fleurs de jasmin.

Lorsque M. Erdmann discute la formation possible de l'éther méthylique de l'acide anthranilique sous l'influence du corps gras *exempt d'azote*, cette singulière supposition tombe entièrement à sa charge, car je n'ai jamais songé à l'avancer. J'ai simplement énoncé l'avis que cet éther était *un produit de dédoublement* d'un composé azoté complexe, ainsi qu'il ressort de ma première note sur l'éther méthylique dans laquelle je mentionne la présence simultanée d'*indol* et d'éther méthylanthranilique dans l'essence de jasmin et le rapport possible qui existe entre les matières colorantes et les parfums des plantes.

Sans s'appuyer sur un seul fait nouveau, M. Erdmann prétend, dans sa deuxième objection contre ma théorie, qu'il n'est pas démontré par mes expériences que les fleurs de jasmin produisent pendant 24 heures d'enfleurage neuf fois autant d'essence qu'elles contenaient au moment de la cueillette, et que rien ne justifie l'hypothèse d'un changement tellement radical dans la fleur.

Dans cette objection, M. Erdmann, tout en méconnaissant la différence entre l'*enfleurage* et l'*extraction*, prend pour point de départ la supposition erronée que les propriétés dissolvantes plus accentuées des graisses d'origine animale et végétale (comparées à celles de l'éther de pétrole) puissent entrer ici en ligne de compte. Le fait que l'alcool benzylique est relativement peu soluble n'a rien à voir dans cette question. Car on épuise les fleurs par l'éther de pétrole, non pas pour avoir de l'alcool benzylique, mais pour obtenir l'essence de jasmin. Or celle-ci, de même que l'acétate de benzyle qui en forme la partie constitutive principale est *très soluble* dans l'éther de pétrole. D'ailleurs la solubilité plus ou moins facile de l'essence n'a pas une grande importance, étant donné que pour extraire l'essence des fleurs de jasmin, on emploie 10 000 à 15 000 fois son poids d'éther de pétrole, quantité qui doit bien suffire pour la dissoudre. Les propriétés dissolvantes du corps gras ne jouent aucun rôle dans l'enfleurage ; l'essentiel, c'est que le corps gras jouisse de la propriété d'absorber les parfums, de les condenser sur lui-même. Car, pendant l'enfleurage, la fleur n'est au contact de la graisse que par une faible partie de sa surface. Une grande partie de l'essence qui se forme lors de l'enfleurage est absorbée par la couche de corps gras qui se trouve *au dessus* de la fleur et n'est pas en contact immédiat avec celle-ci. On est même allé jusqu'à combiner des procédés d'enfleurage dans lesquels il n'y a point de contact entre les fleurs et le corps gras (1).

Je partage très volontiers l'avis de M. Erdmann, d'après lequel l'éther de pétrole n'extrait pas complètement l'essence des fleurs, en raison de la difficulté qu'il éprouve à pénétrer à l'intérieur des cellules.

J'admets que le 10 % de l'essence contenue dans les fleurs de jasmin n'est pas extrait par l'éther de pétrole — les expériences de distillation instituées avec des fleurs fraîches et qui seront décrites plus loin parlent en faveur de cette supposition. Mais il est *complètement inadmissible* que les grandes quantités de dissolvant que l'on emploie généralement n'extraient que le dixième de l'essence qui est tellement soluble dans l'éther de pétrole. L'idée ne me serait pas venue de publier mes considérations sur la formation du parfum de jasmin lors de l'enfleurage, si ce dernier procédé ne m'avait fourni que deux fois, par exemple, autant d'essence que l'extraction, car cette différence aurait pu être expliquée par le pouvoir dissolvant plus faible de l'éther de pétrole. Mais, étant donné que l'enfleurage fournit un rendement *dix fois supérieur*, il ne saurait plus subsister aucun doute quant à la formation de grandes quantités d'essence lors de l'enfleurage, quand même les données obtenues ne fussent pas rigoureusement exactes, ce qui n'est pas le cas : les nouvelles expériences ont confirmé les résultats que j'ai obtenus antérieurement.

A titre d'expériences vraiment comparables, M. Erdmann propose d'opérer simultanément une *macération* et un *enfleurage* avec des matériaux identiques. Abstraction faite de ce que la macération *à chaud* et l'enfleurage *à froid* n'auraient pas dû paraître au critique sévère comparables, cette proposition, ainsi que d'autres assertions de M. Erdmann, me semblent montrer que ce chimiste n'était pas bien au courant de l'industrie des fleurs à Grasse. Pour obtenir un résultat tangible avec le procédé d'enfleurage, il faut traiter le corps gras par les fleurs vingt à trente fois pendant vingt à trente jours. Pour instituer une expérience comparée, comme le propose M. Erdmann, il faudrait opérer une macération pendant le même espace de temps avec des fleurs cueillies au même moment que celles employées pour l'enfleurage. La pommade obtenue par cette macération prolongée ne saurait commander un prix de vente en rapport avec son prix de revient.

Si, pour réfuter mes recherches, M. Erdmann désire instituer cette expérience *très coûteuse* qui, pour des raisons techniques, ne peut être effectuée que sur de grandes quantités de matériaux, libre à

(1) Par exemple, le procédé Pivet.

lui de le faire. Mais, je peux lui prédire à l'avance le résultat : il obtiendra par la macération des fleurs de jasmin avec un corps gras encore moins d'essence que par l'extraction au moyen d'éther de pétrole, vu que, contrairement à l'opinion de M. Erdmann, le corps gras est, dans ce cas, un dissolvant moins bon que l'éther de pétrole.

En dehors des attaques injustifiées contre mes recherches, la critique de M. Erdmann renferme encore une fois une réclamation de priorité au sujet de la découverte de l'éther méthylique de l'acide anthranilique. Je ne veux pas m'engager ici de nouveau dans une bataille à coups de plume avec M. Erdmann sur la question de savoir si le fait d'avoir dit, dans une spécification de demande de brevet, que l'éther anthranilique se trouve dans l'essence de jasmin, constitue un droit de priorité, alors qu'aucune preuve n'a été apportée à l'appui de cette assertion. Cette preuve, M. Erdmann la garde encore jusqu'ici par devers lui. Sa demande de brevet a été introduite avant la publication de mes recherches sur ce sujet (7 juillet 1900), mais elle n'a été livrée à la publicité que longtemps après.

Lorsque M. Erdmann affirme que cette demande indique la première la présence d'alcool benzylique, d'acétate de benzyle et de linalool dans l'essence de jasmin, je me vois obligé de traiter cette affirmation de contre-vérité. Car le brevet qui couvre l'emploi de l'éther anthranilique en parfumerie (E., 5958 = Br. allemand 122290) ne donne *qu'à titre d'exemple* la recette suivante :

Préparation de l'essence de jasmin artificielle

On fait dissoudre 50 grammes d'éther méthylique de l'acide anthranilique dans 650 grammes d'alcool benzylique et on y ajoute 200 grammes d'acétate de benzyle et 100 grammes de linalool.

Le brevet ne dit pas si ces trois composés existent dans l'essence de jasmin *naturelle*, si elles en ont été retirées et comment M. Erdmann s'y est pris pour les isoler.

Dans le dernier alinéa de sa polémique, M. Erdmann dit qu'il considère comme possible la formation d'indol — formation que j'ai démontrée positivement — parce qu'il a trouvé un dérivé du pyrrol dans l'essence d'orange. Je ne puis découvrir ce que la présence d'un dérivé de pyrrol dans l'essence d'orange a à voir à la formation de l'indol lors de l'enfleurage des fleurs de jasmin.

Bien que mes recherches antérieures aient fourni des preuves concluantes en faveur de la différence qui existe entre l'enfleurage et les autres méthodes d'extraction des parfums et à l'appui de la théorie de Passy, de nouvelles expériences ont été instituées en vue de corroborer encore les résultats obtenus et pour élucider quelques autres points relatifs à la chimie de l'essence de jasmin.

Distillation des fleurs de jasmin

Mes données antérieures sur la *teneur en huile essentielle des fleurs de jasmin* étaient principalement basées sur l'examen du « jasmin pur » obtenu par extraction et sur les renseignements fournis par le fabricant, M. Pillet (1). Quelques expériences instituées au mois d'août et de septembre 1900 sur la nouvelle récolte de jasmin ont complètement confirmé ces renseignements.

Pour obtenir des données positives sur la teneur en huile essentielle des fleurs de jasmin, j'ai utilisé le procédé généralement employé dans notre industrie, la distillation dans un courant de vapeur. Toutefois, parmi les gens du métier, le préjugé est très répandu que les fleurs de jasmin ne fournissent pas d'huile essentielle par la distillation (2). On admet généralement que le parfum sensible se décompose sous l'influence de la chaleur et de la vapeur. On ne saurait nier que certaines parties constitutives de l'essence de jasmin, comme les éthers de quelques alcools terpéniques, puissent subir un dédoublement au cours de la distillation dans un courant de vapeur. Mais ces phénomènes de décomposition se manifestent dans une mesure tellement peu considérable qu'ils ne suffisent pas pour expliquer la cause de ce que certaines fleurs fournissent à la distillation dans un courant de vapeur beaucoup moins d'essence que par les autres procédés. De plus, les parties constitutives du parfum de jasmin obtenues soit par enfleurage, soit par extraction au moyen de dissolvants volatils, sont des composés tellement stables et résistants à la distillation sèche et à la distillation dans un courant de vapeur, que leur décomposition lors de la distillation des fleurs de jasmin paraît très peu probable. Il n'en est pas moins vrai que la distillation des fleurs de jasmin ne fournit que des faibles quantités d'essence. Mais en examinant de plus près l'eau de distillation, j'ai trouvé que *la majeure partie de l'huile essentielle que les fleurs de jasmin peuvent fournir à la distillation se retrouve dans l'eau de distillation.*

Ces expériences étaient déjà en train lorsque j'ai eu connaissance d'un travail de Jeancard et Satie (3) qui décrivent aussi des expériences de distillation de fleurs de jasmin, mais sans indiquer les rendements qu'ils ont obtenus. Ces chimistes n'ont évidemment pas examiné l'eau de distillation.

Pour avoir des indications sûres sur la teneur en essence des fleurs de jasmin à un moment donné et pour pouvoir comparer en même temps le rendement et la nature de l'essence obtenue avec l'essence obtenue par l'enfleurage, la fabrique Pilet, frères, à Grasse, a soumis à la distillation dans un courant de vapeur 650 grammes de fleurs fraîchement recueillies, en *même temps* qu'elle a préparé pour nous la pommade examinée antérieurement (4). Elle a recueilli ainsi quelques grammes d'essence et 620 kilogrammes d'eau de distillation.

Les 620 kilogrammes d'eau de distillation additionnés de 120 kilogrammes de sel marin et épuisés à plusieurs reprises par l'éther ont fourni 152 grammes d'une huile brune et sentant fortement le jasmin. Cette huile qui avait une densité de 0,9535 à 15°, un indice d'acide de 11 et un indice de saponification

(1) Coéditeur de l'ouvrage : *Les huiles essentielles*, Paris, 1889.
(2) Goldemeister et Hoffmann. — *Die ätherischen Oele*, p. 771 ; A. Verley, *Bulletin de la Soc. chim. de Paris*, t. XXV, p. 162.
(3) *Bull. Soc. chim. de Paris*, t. XXIII, 555.
(4) *Moniteur scientifique*, 1901, p. 195.

de 124,9 a été rectifiée dans un courant de vapeur. Il est resté dans le ballon 25 grammes d'une résine brune, 103 grammes d'huile formaient une couche au dessus des eaux de distillation et 20 grammes d'huile étaient dissous dans celles-ci. Le rendement en essence était donc de 127 grammes, soit de 0,194 pour mille Les deux huiles essentielles réunies avaient les propriétés suivantes : densité à 15° : 0,968 ; rotation optique : + 4°15' (tube de 100 millimètres) ; indice de saponification 148 = 39,7 % d'acétate de benzyle. Pour rechercher l'indol, 25 grammes d'essence ont été traités par 5 grammes d'acide picrique comme il a été décrit antérieurement. Obtenu : 4,7 gr. d'un précipité *brun* qui, décomposé par la soude, etc. n'a pas fourni d'indol. Le produit avait une faible odeur de base.

25 grammes d'essence ont été traités par le mélange d'éther et d'acide sulfurique décrit dans un mémoire antérieur (2), le précipité de sulfate a été dissous dans l'eau et, après titrage de l'acide libre, on a saponifié l'éther méthylique de l'acide anthranilique. Employé : 4 c. c. de potasse demi-normale, soit 1,48 % d'éther méthylique. Les lessives de saponification évaporées ont été acidulées par l'acide acétique et épuisées par l'éther. On a obtenu de cette manière 0,35 gr. d'un acide cristallin qui, après deux recristallisations dans l'eau (avec emploi de noir animal), fondait entre 144 et 145°. Broyée avec de l'acide anthranilique pur la substance n'a pas changé de point de fusion.

Les solutions éthérées séparées du précipité de sulfate, ont été agitées avec de l'eau et du bicarbonate de soude pour éliminer l'acide sulfurique, l'éther a été chassé et le résidu a été soumis à la distillation dans un ballon Ladenburg.

Les fractions suivantes ont été recueillies :

	Poids	Densité à 15°	Rotation optique
Au début de la distillation	0,9 gr.	—	—
I. 203 à 214°	6,2 »	0,945	+ 6°,15'
II. 214 à 225°	7,8 »	0,962	+ 5°,25'
III. 225 à 240°	2,9 »	0,988	+ 2°,30'
IV. 240 à 270°	2,9 »	0,983	± 0°
Au-dessus de 270°	3,2 »	0,989	—

La distillation fractionnée a été instituée principalement pour déceler *la présence de l'indol*, vu que l'expérience faite avec l'essence brute n'a pas donné de résultat positif. J'ai déjà fait ressortir que la méthode de l'acide picrique ne permet pas de déceler la présence de moins de 1 % d'indol dans l'essence brute.

En raison de son point d'ébullition élevé (256°), l'indol devait se trouver dans les fractions IV et V. Si l'huile brute contenait plus de 0,2 % d'indol, ces fractions devraient en renfermer 1 % environ. La présence de 1 % d'indol peut être décelée même si l'on n'a à sa disposition que quelques gouttes de l'essence, en opérant comme suit :

On laisse tomber sur deux verres de montre placés sur un papier blanc, 5 gouttes de l'essence qu'il s'agit d'examiner et 5 gouttes d'une solution à 1 % d'indol dans l'alcool benzylique ou l'acétate de benzyle et on ajoute très peu d'acide picrique. On voit alors se former des cristaux rouges de picrate, si l'essence renferme de l'indol. Les cristaux apparaissent plus nettement encore en ajoutant quelques gouttes d'alcool et remuant le mélange de picrate et d'acide picrique avec une baguette de verre pour l'amener en solution. Au bout de quelques instants, l'alcool s'évapore en partie et les aiguilles rouges de picrate d'indol deviennent alors très visibles. Si on abandonne les verres de montre pendant 24 heures à la température ordinaire, l'alcool et l'essence se volatilisent entièrement en laissant un résidu rouge de picrate d'indol ou un résidu jaune d'acide picrique, lorsque l'essence ne renferme pas d'indol. Traité par un alcali, le picrate dégage l'odeur caractéristique de l'indol.

Ni la fraction IV, ni la fraction V (préalablement rectifiées dans un courant de vapeur pour éliminer la coloration brune) n'ont donné de picrate.

J'en tire la conclusion que l'essence obtenue par la distillation des fleurs de jasmin dans un courant de vapeur *renferme certainement moins de 2 % d'indol.*

Le résidu de ces deux fractions a été oxydé par le permanganate de potasse comme il a été décrit dans mon premier mémoire, pour déterminer la teneur en acétate de benzyle de l'essence. Obtenu ; 5,7 gr. d'acétate de benzyle, soit 22,8 %. Les lessives résultant de l'oxydation renfermaient 3 grammes environ d'acide benzoïque, ce qui laisse supposer une teneur plus élevée en alcool benzylique *libre* de l'essence.

Pour doser les alcools libres, on a traité 3 grammes d'essence brute par 3 grammes d'anhydride acétique et 0,6 gr. d'acétate de soude. L'indice de saponification du produit acétylé neutre était de 236, ce qui représentait 63,1 % d'acétate de benzyle Etant donné que l'oxydation de l'essence par le permanganate de potasse a fourni 3 grammes d'acide benzoïque, ce résultat montre que l'essence obtenue par la distillation des fleurs de jasmin fraîches devait renfermer, à côté de 12 % d'alcool benzylique libre, encore 8 à 10 % d'autres alcools libres.

Il résulte des expériences qui précèdent que l'essence obtenue en distillant les fleurs de jasmin dans un courant de vapeur, ressemble beaucoup par ses propriétés à l'essence obtenue par l'extraction et que le rendement obtenu par distillation est d'environ 10 % supérieur à celui que fournit l'extraction des fleurs de jasmins par les dissolvants volatils. Les deux faits étaient à prévoir pour chaque spécialiste jugeant la question sans parti pris. Une grande différence existe entre ces essences et le produit que l'on obtient par l'enfleurage des fleurs de jasmin, même abstraction faite de son rendement dix fois supérieur.

L'essence de jasmin distillée et l'essence extraite diffèrent entre elles sur un point, à savoir : l'essence distillée renferme jusqu'à 1,5 % d'éther méthylique de l'acide anthranilique, tandis que l'essence préparée par l'extraction de fleurs fraîches en est exempte. L'essence obtenue par enfleurage en

contient 0,24 à 0,3 %. D'autre part, la teneur en indol des essences distillées et des essences extraites est extrêmement faible, tandis que l'essence qui se forme en quantité dix fois aussi grande lors de l'enfleurage renferme jusqu'à 2,5 % d'indol.

Ces résultats remarquables nous ont décidés à entreprendre des recherches plus approfondies en vue d'expliquer ces différences de composition et de déterminer si possible quels sont les composés qui donnent naissance, au cours de l'enfleurage et pendant la distillation, à l'indol et à l'éther méthylique de l'acide anthranilique. Bien entendu, ces sortes de recherches offrent des difficultés considérables qui résident non seulement dans le coût élevé des matériaux, mais encore dans le fait que les résultats des expériences instituées sur une récolte de jasmin ne peuvent servir de base à de nouvelles expériences que pour la récolte suivante.

Je mentionnerai ici brièvement les résultats de quelques expériences instituées dans cette voie.

Pour déterminer si, en gardant les fleurs de jasmin dans un espace ouvert, leur teneur en essence augmente ou si la composition de l'essence change en ce qui concerne la teneur en éther méthylanthranilique ou la formation d'indol, comme pendant l'enfleurage, on a abandonné 80 kilogrammes de fleurs de jasmin fraîches pendant 24 heures dans un espace ouvert et ensuite on a distillé dans un courant de vapeur. On a obtenu ainsi des traces d'une huile et 72 kilogrammes d'eau de distillation qui a été épuisée à cinq reprises par l'éther, après addition de 10 kilogrammes de sel marin. L'essence ainsi isolée (16 grammes) présentait une huile brunâtre et fluorescente, qui a perdu 2 à 3 grammes de son poids par la rectification. Le rendement en essence rectifiée était donc de 0,162 ‰.

Cette essence avait les propriétés suivantes :

Densité : 0,971 à 15° ; rotation optique : + 4°35' ; indice d'acide : 6,7 ; indice de saponification 154 = 41,3 % d'acétate de benzyle.

Traités par 1 gramme d'acide picrique comme il a été décrit dans le premier mémoire, 5 grammes de cette essence ont fourni 0,93 gr. d'un précipité *brun* qui, additionné d'une solution de soude, dégageait une odeur basique et ne rappelant en rien celle de l'indol. La recherche de l'indol dans la fraction 240 à 270° de cette essence a également donné un résultat négatif. La quantité d'essence qui me restait après tous ces essais n'était pas suffisante pour le dosage de l'éther méthylanthranilique.

Pour compléter les recherches sur la formation du parfum de jasmin pendant l'enfleurage, j'ai encore institué des expériences en vue de déterminer *la teneur* en essence des fleurs résultant de l'enfleurage.

On effectue l'enfleurage des fleurs de jasmin au moyen de graisse en enduisant la plaque de verre du « châssis » de deux côtés d'une couche mince de graisse et étendant les fleurs de jasmin sur l'une de ces couches de graisse.

Lorsqu'on place une série de ces châssis l'un sur l'autre, il se forme nombre d'espaces vides limités en haut et en bas par des couches de graisse. Le parfum exhalé par les fleurs est absorbé aussi bien par la couche supérieure qui n'est pas en contact immédiat avec les fleurs que par la couche inférieure sur laquelle les fleurs sont répandues. Lorsque les fleurs ont séjourné 24 heures dans ces espaces vides, elles sont enlevées en renversant le châssis. D'après les renseignements fournis par les fabricants de Grasse, ces fleurs résiduaires sont employées comme engrais.

Il était intéressant de rechercher si les fleurs résiduaires renfermaient encore de l'essence, d'une part, pour compléter les expériences sur la formation de l'essence de jasmin pendant l'enfleurage, d'autre part, pour rendre éventuellement possible l'utilisation de ces résidus considérés jusqu'ici comme dépourvues de toute valeur.

150 kilogrammes de fleurs résiduaires ont été distillés dans un courant de vapeur et ont fourni 7 grammes d'essence et 325 kilogrammes d'eau de distillation dont on a extrait, au moyen d'éther, 110 grammes d'une huile fluorescente. L'essence qui nageait sur l'eau de distillation et qui a été recueillie directement avait les propriétés suivantes : Densité : 0,889 à 15° ; rotation optique + 0°50' ; indice d'acide : 4,5 ; indice de saponification : 52,8 = 14,1 % d'acétate de benzyle. L'essence extraite de l'eau de condensation possédait les propriétés suivantes : Densité : 0,9875 à 15° ; rotation optique : 3°20' (dans un tube de 100 millimètres) ; indice d'acide : 3,5 : indice de saponification : 197,4 = 52,8 % d'acétate de benzyle.

70 grammes de cette huile ont été saponifiés par la potasse alcoolique, et les produits de saponification neutres ont été soumis à la distillation dans le vide. Les fractions suivantes ont été recueillies :

		Densité à 15°
I. Jusqu'à 90° (7 millimètres de pression)	30,7 gr.	0,977
II. De 90 à 100° (7 » »)	6,4 »	1,0175
III. » 100 à 120° (7 » »)	7,5 »	0,968

Le résidu dans le ballon a été soumis à la distillation dans un courant de vapeur et a fourni 2,5 gr. d'une huile qui, de même que la fraction III sentait fortement la *jasmone*. Ces deux fractions ont été bouillies ensemble avec 10 grammes de chlorhydrate d'hydroxylamine, 10 grammes de lessive de potasse et 50 grammes d'alcool, le produit de la réaction a été débarrassé de l'alcool par un courant de vapeur et le résidu huileux a été traité à plusieurs reprises par l'acide sulfurique étendu pour isoler la jasmonoxime. On a obtenu de cette manière 3,2 gr. de jasmonoxime cristallisée qui, soumise à la distillation dans un courant de vapeur en présence d'une petite quantité d'acide sulfurique a fourni de la *jasmone pure*.

Pour déterminer la teneur en éther méthylanthranilique, indol et acétate de benzyle du produit, j'ai employé 20 grammes d'essence. Ont été obtenus : 1,57 % d'éther méthylique et, après saponification, 0,3 gr. d'acide anthranilique qui, recristallisé deux fois dans l'eau chaude, montrait le point de fusion

exact. La distillation fractionnée de l'huile débarrassée de l'acide sulfurique a donné le résultat suivant :

		Densité à 15°
I. Jusqu'à 203°	1,0 gr.	—
II. De 203 à 214°	2,6 »	0,961
III. » 214 à 225°	7,2 »	0,995
IV. » 225 à 240°	3,0 »	1,020
V. » 240 à 270°	2,5 »	1,007
VI. Au-dessus de 270°	3,3 »	0,990
	19,6 gr.	

Dans les fractions IV, V et VI, la recherche de l'indol a donné un résultat *négatif*. Les fractions réunies ont fourni à l'oxydation par le permanganate de potasse 7 grammes d'acétate de benzyle et 2,1 gr. d'acide benzoïque, ce qui représente une teneur de 35 % en acétate de benzyle et de 12,5 % en alcool benzylique libre.

Il résulte tout d'abord, des expériences qui précèdent, que les fleurs de jasmin déjà utilisées pour la préparation de pommade de jasmin et qui étaient considérées à Grasse comme dépourvues de valeur, renferment encore de l'essence de jasmin [1].

D'après les renseignements qui m'ont été fournis, on peut admettre que les 150 kilogrammes de fleurs résiduaires employées pour mes recherches représentent 500 à 600 kilogrammes de fleurs fraîches mises en œuvre. D'après les données que j'ai acquises sur la teneur en essence des fleurs de jasmin fraîches et des fleurs résultant de l'enfleurage, il devient évident que les 150 kilogrammes de fleurs *résiduaires* renferment encore à peu près autant d'essence que les 600 kilogrammes de fleurs de jasmin fraîches. La graisse ne se serait emparé que de l'essence formée pendant l'enfleurage et exhalée par les fleurs. La question de savoir si ce résultat vraiment remarquable est exact dans toutes les conditions, si effectivement la teneur en essence des fleurs de jasmin reste la même *avant* et *après* l'enfleurage, cette question sera résolue par des expériences instituées sur la récolte de cette année. La concordance frappante des propriétés des deux essences milite en faveur de cette supposition. Si l'on considère comme exactes les données acquises jusqu'à présent, on y trouve la confirmation du résultat que j'avais obtenu antérieurement [2] et qui montre que *les fleurs de jasmin produisent pendant l'enfleurage neuf fois autant de parfum qu'elles contiennent au moment où elles sont cueillies.*

En outre, l'essence contenue primitivement dans les fleurs peut être extraite des résidus.

Pour comparer les parfums de jasmin préparés par les différents procédés actuellement en usage et pour démontrer la formation de différentes parties constitutives de l'essence de jasmin lors de l'enfleurage, j'ai réuni dans le tableau suivant les résultats obtenus jusqu'à présent et calculés pour 1 000 kilogrammes de fleurs de jasmin.

1000 kilogrammes de fleurs de jasmin

contiennent d'essence :		fournissent à l'enfleurage :	
d'après les résultats de l'extraction 178 grammes	d'après les résultats de la distillation 194 grammes	essence absorbée par le corps gras 1784 grammes	Essence restant dans les fleurs après l'enfleurage 195 grammes
Cette essence renferme : 5,7 gr. de jasmone. 35,6 » d'acétate de benzyle 21,3 » d'alcool benzylique. Ether méthyl anthranilique (non decelé). Indol (non decelé).	Cette essence renferme : 6,2 gr. de jasmone. 44,2 » d'acétate de benzyle 23,2 » d'alcool benzylique. 2,87 » d'éther méthyl-anthranilique. Indol (non decelé).	Cette essence renferme : 53,5 gr. de jasmone 1248,8 » d'acétate de benzyle 107,0 » d'alcool benzylique. 5,3 » d'éther méthyl-anthranilique. 44,6 » d'indol.	Cette essence renferme : 6,2 gr. de jasmone. 68,2 » d'acétate de benzyle 34,3 » d'alcool benzylique 2,86 » d'éther méthyltranilique. Indol (non decelé)

En examinant ce tableau, on est frappé des *variations de la teneur en indol et éther méthylanthranilique* des essences.

a) Indol

Dans l'essence obtenue par extraction des fleurs de jasmin fraîches, dans celle obtenue par distillation, dans celle extraite des fleurs abandonnées pendant 24 heures dans un espace ouvert et enfin dans celle retirée des fleurs résultant de l'enfleurage, la présence d'indol n'a pu être decelée. Comment expliquer la présence de 2,5 % d'indol dans l'essence obtenue par enfleurage.

A défaut de preuves exactes, on ne peut que supposer, soit que l'indol est un produit de putréfaction ou de fermentation de l'albumine végétale contenue dans les fleurs, soit qu'il fait partie du par-

(1) L'utilisation des fleurs résultant de la fabrication des pommades dans le but d'en extraire les parfums qu'elles contiennent encore, a fait l'objet d'une demande de brevet de la part de la maison Heine et Cie.

(2) Voir le quatrième mémoire.

fum exhalé par les fleurs de jasmin. Si la première supposition répondait à la réalité, les fleurs fanées et surtout les fleurs résiduaires devraient contenir de l'indol, ce qui n'est pas le cas. La seconde supposition sera vérifiée par l'expérience qui consiste à recueillir le parfum exhalé par les fleurs vivantes et par les fleurs cueillies et conservées pendant un certain temps dans un espace ouvert.

b) ETHER MÉTHYLANTHRANILIQUE

L'éther de pétrole n'extrait pas l'éther méthylanthranilique en quantité appréciable des fleurs de jasmin fraîches. Par la distillation de 1 000 kilogrammes de fleurs fraîches, on obtient 2,87 gr., par l'enfleurage 5,3 gr. de cet éther et les fleurs résiduaires en fournissent encore 2,86 gr. Etant donné les grandes quantités d'éther de pétrole que l'on emploie pour épuiser les fleurs, il est à mon avis inadmissible *a priori* que les 2,87 gr. d'éther méthylanthranilique qui s'obtiennent par la distillation de fleurs fraîches, puissent préexister à l'état libre dans les fleurs. Dans le cas contraire, l'éther de pétrole devrait en extraire au moins une partie. On est donc en droit de tirer de ces faits la conclusion que l'éther méthylanthranilique *se forme* lors de l'enfleurage et aussi à la distillation, par suite du dédoublement d'un produit complexe.

En ce qui concerne l'enfleurage, cette conclusion est justifiée, — même abstraction faite des résultats acquis à la distillation — par le fait que les fleurs de jasmin renferment à peu près la même quantité d'éther méthylanthranilique *avant* et *après* l'enfleurage, en même temps que l'essence obtenue par l'enfleurage contient 5,37 gr. de cet éther.

Le fait qu'une plante ne renferme pas un parfum *a priori* à l'état libre et que celui-ci ne se forme que par la dessiccation, la distillation ou la fermentation n'est pas tellement anormal que le semble croire M. Erdmann.

Je rappellerai que la vanilline existe dans les conifères à l'état de glucoside (1), que d'après Molisch (2) les fèves fraîches de vanille ne renferment pas de vanilline, laquelle ne se forme que par la dessiccation des fèves, que la cumarine se produit lorsque l'*ageratum mexicanum* meurt (3). On sait, en outre, que l'essence de moutarde existe dans les graines à l'état de glucoside (singrine) et qu'elle est mise en liberté à la suite du dédoublement du glucoside par l'émulsine (4). D'après les recherches de Carles (5), les parfums ne se forment dans la racine de baldriane que par l'action d'une oxydase. Le fait que la distillation des parties végétales donne lieu à la formation de produits de dédoublement est connu depuis longtemps dans notre industrie

Bien entendu, il faut maintenant chercher à isoler des fleurs de jasmin la substance qui, dans les différentes opérations auxquelles sont soumises les fleurs, donne naissance à la formation de l'éther méthylique de l'acide anthranilique. A cet effet, il convient d'épurer les fleurs de jasmin successivement par différents dissolvants et je me réserve expressément ces expériences dont l'exécution exigera naturellement un espace de temps plus ou moins prolongé.

D'après les considérations exposées plus haut, il n'y a rien de surprenant à ce que l'on trouve dans le commerce des extraits de jasmin contenant de l'éther méthylanthranilique. En dehors du fait que ces produits du commerce sont souvent des mélanges de différents extraits de fleurs, on peut très bien admettre que l'extraction des fleurs de jasmin *pures* fournisse une faible quantité d'éther méthylanthranilique. Il faut se rappeler que les fleurs sont cultivées aux *environs* de Grasse et que, pendant le transport des fleurs, une fermentation plus ou moins accentuée, suivant la distance qui sépare le lieu de culture de la fabrique, peut se déclarer et donner lieu à la formation d'éther méthylanthranilique. Toutes ces questions sont soumises à une étude approfondie.

Les résultats obtenus dans les recherches sur l'essence de jasmin et exposés dans la série de mes mémoires (la nature variable de l'essence suivant le mode de traitement des fleurs, le passage dans l'eau de distillation de la partie la plus considérable et la plus importante au point de vue de l'odeur de l'essence lors de la distillation des fleurs), rendent nécessaire de donner des noms distinctifs aux différentes essences et font surgir la question suivante : « Que faut-il entendre par *huile essentielle* au point de vue scientifique ? » En ce qui concerne le premier point, je proposerais de désigner par le nom d'*huile essentielle de jasmin* l'essence *contenue* dans les fleurs de jasmin et pouvant être isolée par extraction ou distillation et de donner le nom d'*huile essentielle de fleurs de jasmin* à l'essence obtenue par enfleurage des fleurs de jasmin.

Il n'est pas facile de répondre à la question posée en deuxième lieu.

Dans l'industrie des parfums, on sait depuis longtemps que, lors de la distillation des fleurs dans un courant de vapeur, de grandes quantités de l'huile qui distille se dissolvent dans l'eau de distillation. Mais les expériences instituées sur le parfum de jasmin et quelques autres parfums précieux, ont démontré que la distillation dans un courant de vapeur effectuait une *séparation* de l'essence : l'huile extraite de l'eau de distillation contient la portion de l'essence la plus précieuse au point de vue du parfum. C'est pourquoi on ne saurait considérer comme *l'essence* de la plante le produit obtenu directement par distillation, on ne le saurait au moins au sens scientifique du mot.

Comme, à mon avis, il est impossible que l'huile contenue dans les cellules oléifères et qui, au point de vue botanique, constitue *l'essence* de la plante, puisse être extraite à l'état pur, il ne reste que deux voies à suivre : ou bien on distille les parties des plantes dans un courant de vapeur et on considère la totalité de l'huile essentielle qui passe comme l'huile essentielle de la portion végétale corres-

(1) TIEMANN et HAARMANN. — *Berichte*, t. VII, p. 613.
(2) H. MOLISCH. — *Grundriss einer Histochemie*, 1891, p. 49.
(3) MOLISCH et ZEISEL. — *Berichte d. Botan. Ges.*, t. VI, p. 353.
(4) *Arch. d. Pharm.*, t. CCXXXVII, p. 92.
(5) CARLES. — *Journ. de pharm. et de chim.*, t. XII, p. 148.

pondante ; ou bien on épuise les portions de la plante par des dissolvants volatils, on évapore le dissolvant par distillation dans le vide, on rectifie le résidu par distillation dans un courant de vapeur et on considère les portions volatiles de l'extrait, c'est-à-dire celles qui surnagent et celles qui se dissolvent dans l'eau de distillation, comme l'huile essentielle de la partie traitée de la plante.

D'après les données que je possède, la composition de cette dernière huile se rapproche le plus de la composition réelle de l'essence contenue dans la plante car, dans ce cas, les phénomènes de décomposition déterminés par l'action de la vapeur, doivent être beaucoup moins accentuées que dans la distillation des fleurs fraîches. La question demande à être discutée, et je me réjouirais de voir ces lignes provoquer la discussion (1).

Sur l'essence de fleurs d'oranger

Par MM. **Albert Hesse** et **Otto Zeitscher**

(*Journal für praktische Chemie*, 1901, p. 245.)

En publiant ses études sur la formation et le développement de l'essence de fleurs de jasmin, l'un de nous (2) a annoncé que des recherches comparées sur les différents procédés d'obtention de l'essence de fleurs d'oranger allaient être instituées, d'une part pour déterminer la valeur relative des procédés actuellement en usage, d'autre part pour vérifier par l'expérience la théorie de Passy (3). D'après cette théorie, les fleurs cultivées pour l'industrie des parfums se divisent en deux catégories : les unes ne renferment point d'huile essentielle, mais elles produisent, tant qu'elles sont en vie, de grandes quantités de parfum (exemple : jasmin et tubérose); les autres contiennent des quantités considérables de parfum dans les cellules oléifères (exemple : roses, fleurs d'oranger).

Les recherches sur l'essence de fleurs de jasmin ont confirmé la manière de voir de Passy en ce qui concerne la première catégorie de fleurs, en tant que les fleurs cueillies produisent de grandes quantités d'essence tant qu'elles restent encore en vie. La supposition suivant laquelle les fleurs de jasmin ne renfermeraient point d'huile essentielle a dû être modifiée en ce sens que les fleurs renferment bien de petites quantités d'essence. Mais jusqu'à présent, on n'a pas constaté la présence de celle-ci dans le produit de la distillation des fleurs de jasmin dans un courant de vapeur, tout simplement par ce qu'on n'a pas vu que l'eau de distillation renferme la presque totalité de l'essence distillée. Ces recherches ont eu pour résultat pratique, la constatation que seul le procédé d'enfleurage répond à cette particularité des fleurs de jasmin et permet d'utiliser rationnellement ces fleurs coûteuses.

Il en est tout autrement des fleurs d'oranger, dont la grande teneur en essence se laisse reconnaître par les cellules oléifères visibles à l'œil nu. On peut donc supopser *a priori* — et l'expérience a confirmé cette supposition — que *tous* les procédés qui sont employés pour l'extraction des parfums déposés dans les cellules oléifères, donnent avec les fleurs d'oranger des résultats *pratiquement comparables*, si les procédés sont réalisés rationnellement.

Avant de décrire nos recherches, nous croyons devoir indiquer la manière uniforme dont nous avons traité les essences brutes obtenues par les différents procédés et contenant des quantités plus ou moins grandes de substances résineuses non volatiles et inodores, en vue d'avoir des produits comparables.

Les essences brutes ont été soumises à la rectification dans un courant de vapeur pour éliminer les composés *non essentiels*, c'est-à-dire non volatils dans un courant de vapeur (résines, paraffines, etc.). L'huile essentielle qui nageait sur l'eau de distillation a été enlevée et séchée sur du sulfate de soude (« essence décantée »). L'essence en solution et en suspension dans l'eau de distillation (« essence aqueuse »), a été obtenue à l'état de solution éthérée en traitant l'eau de distillation par du sel marin et épurant par l'éther. La solution éthérée a été également séchée sur du sulfate de soude, l'éther a été autant que possible chassé par distillation et les dernières traces de ce dissolvant ont été éliminées dans le vide à 40° en faisant passer dans le produit de l'air par un tube capillaire.

Mélangées en proportions correspondantes, l' « essence décantée » et l' « essence aqueuse », forment l' « essence mixte » rectifiée qui dérive du produit brut. Les propriétés physiques, l'indice de saponification et la teneur en éther méthylanthranilique de ces essences ont été déterminés par la méthode décrite antérieurement.

La méthode généralement employée dans l'industrie des parfums et pour l'obtention de l'essence de fleurs d'oranger en particulier, c'est la *distillation* dans un courant de vapeur ou la distillation primitive dans l'eau chauffée à feu nu. Les produits du commerce, très importants, qui s'obtiennent ainsi sont : l'essence de néroli (essence de fleurs d'oranger) et l'eau de fleurs d'oranger (*aqua Naphæ*).

Bien que, suivant l'avis des spécialistes, cette dernière rende beaucoup mieux le parfum des fleurs d'oranger que l'essence de néroli, elle n'a pas encore été étudiée jusqu'ici au point de vue de sa teneur en essence.

Pour obtenir des données positives sur la teneur en essence des fleurs d'oranger et sur le changement possible de cette teneur et des propriétés de l'essence à la suite de l'exposition des fleurs dans un espace libre, la fabrique de la maison Pillet frères, à Grasse, a fait distiller au mois de mai 1900, sur la demande de la maison Heine et Cie, des fleurs d'oranger fraîches et des fleurs gardées pendant

---

(1) Jusqu'où va l'abus du nom d' « huile essentielle », on peut le voir dans les travaux français (par exemple, dans celui de Jeancard et Satie : *Bull Soc. chim*, t. XXIII, p. 555 et 605) dans lesquels des produits d'extraction *non-volatils* sont rangés parmi les huile essentielles.

(2) Voir le précédent mémoire.

(3) *Compt. rend.*, t. CXXIV, p. 783.

24 heures. Ces expériences de distillation ont démontré que le tiers environ du parfum contenu dans les fleurs et notamment les parties constitutives les plus importantes au point de vue de l'odeur, passe dans l'eau de distillation et lui donne l'odeur spécifique des fleurs d'oranger. Pour se rendre un compte exact des résultats de la distillation des fleurs d'oranger par rapport aux résultats fournis par les autres procédés, il est nécessaire de prendre en considération aussi bien l'essence de néroli que l'essence dissoute dans l'eau de distillation.

Dans le tableau I, nous donnons les résultats de la distillation calculés pour 1 000 kilogrammes de fleurs. Pour avoir le vrai rendement en essence qui s'obtient par la distillation, il faut ajouter les nombres sous les rubriques H et C à celui de la rubrique A (essence de néroli).

TABLEAU I

	Mode d'extraction de l'essence		Rendement par 1 000 kilogrammes de fleurs	Densité à 15°	α_D	Indice de saponification	Exprimé en acétate de linalyle	Exprimé en éther méthyl-anthranilique	Éther méthyl-anthranilique déterminé directement
			grammes				°/o	°/o	°/o
I Distillation	A Essence de néroli		800	0,875	+ 4°,40'	38,8	13,6	10,5	0,61
	B Essence aqueuse obtenue avec des fleurs fraiches	Essence décantée	233	0,948	+ 2°, 7'	67,2	23,5	18,1	—
		» aqueuse	133	0,963	+ 1°,47'	81,2	28,4	21,9	—
		» mixte	366	0,950	+ 2°, 0'	72,0	25,2	19.4	16,0
	C Essence aqueuse obtenue avec des fleurs gardées	Essence décantée	276	0,912	+ 1°,20'	41,7	14,6	11,3	—
		» aqueuse	194	0,968	+ 2°,30'	82,9	29,0	22,3	—
		» mixte	470	0,933	+ 1°,30'	60,2	21,1	16,3	11,1
II Extract.	D Essence d'orange pure	Essence décantée	396	0,891	—	44,8	15,7	12,1	—
		» aqueuse	215	0,933	—	84,0	29.4	22,7	
		» mixte	611	0.907	—	55,2	19,3	14,4	7,6
III Macération	E Essence extraite de pommades	Essence mixte	388	0,913	— 5°, 0'	78,1	27,3	21,8	9,2
	F Essence extraite des tourteaux	Essence décantée		0,882	+ 3°,40'	71,8	25,2	19,4	0,35
		» aqueuse		0,930	+ 2°, 0'	42,0	14,7	11,3	8,85
IV Enfl.	G Essence obtenue par enfleurage	Essence mixte	89	0,909	+ 8°,34'	58,2	20,4	15,7	5,2

Un autre procédé pour obtenir le parfum des fleurs d'oranger c'est la *macération*, qui consiste à épuiser les fleurs d'oranger par un corps gras à la température de 60 à 70°. Le parfum ainsi obtenu se trouve dans le commerce sous forme de « pommades ». Pour nos expériences, 50 kilogrammes de pommade de fleurs d'oranger ont été préparés au moyen de 510 kilogrammes de fleurs *sans parfumer le corps*. De ces 50 kilogrammes de pommade, l'huile essentielle a été extraite comme il a été décrit antérieurement. Le tableau I donne le rendement et les propriétés de cette essence (rubrique E).

Les fleurs macérées dans la graisse et exprimées sont employées pour la plupart comme engrais. Comme il était à supposer que le traitement par le corps gras chaud n'était pas suffisant pour faire éclater toutes les cellules à essence, 200 kilogrammes environ de ces tourteaux ont été soumis à la distillation dans un courant de vapeur. On a obtenu de cette manière 95 grammes d'une huile très semblable à l'essence de néroli et, par l'extraction de 250 kilogrammes d'eau de distillation, encore 90 grammes d'une essence douée d'une odeur intense. Malheureusement, nous n'avons pas encore pour le moment de données exactes quant à la quantité de fleurs fraiches à laquelle doit être rapportée la quantité d'essence que nous avons ainsi isolée.

Lorsqu'on exprime le suc cellulaire des fleurs, le poids de ceux-ci diminue considérablement ; en outre, l'eau de distillation obtenue en premier lieu est soumise à une nouvelle distillation pour concentrer l'essence qu'elle renferme. A ce sujet, des expériences exactes seront instituées pendant la récolte de fleurs d'oranger au mois de mai de 1902 et nous en publierons les résultats en temps utile.

Toutefois, il est acquis que les tourteaux résultant de la fabrication de pommades aux fleurs d'oranger contiennent encore des quantités considérables de parfum précieux. Pour les propriétés, etc., de ce parfum, voir rubrique E, tableau I.

Au lieu de faire macérer les fleurs d'oranger dans un corps gras chaud, ce qui est une opération très circonstanciée, on a recours, ces derniers temps, à l'*extraction* des fleurs par des dissolvants volatils,

surtout par l'éther de pétrole et on obtient ainsi de très bons résultat. Pour nos recherches, nous avons eu à notre disposition un produit — parfum pur des orangers — livré par M. Pillet et offrant toutes les garanties de pureté. Le produit du commerce, l'extrait primaire de fleurs d'oranger, contenait 50 % environ de substances non-volatiles et inodores (paraffines, cires végétales, etc.). Les propriétés de l'essence retirée de l' « orange pure » sont indiquées dans le tableau I sous la rubrique D.

Les procédés dont nous nous sommes occupés jusqu'à présent, sont ceux que l'industrie emploie le plus souvent. Mais pour nous rendre aussi compte de la manière dont les fleurs d'oranger se comportent à l'enfleurage par un corps gras à froid, nous avons soumis à l'enfleurage 96 kilogrammes de fleurs et obtenu en tout 8,5 gr. d'essence. La rubrique G du tableau I donne les propriétés de cette essence.

En ce qui concerne les propriétés des différentes essences consignées dans le tableau I, nous ferons encore remarquer ce qui suit :

D'après l'indice de saponification, on a calculé la teneur en éthers exprimée en acétate de linalyle et en éther méthylanthranilique, le seul éther qu'on ait découvert jusqu'à présent dans l'essence de fleurs d'oranger. Nous avons aussi donné dans le tableau la teneur, déterminée directement, en éther méthylanthranilique de l'essence de fleurs d'oranger.

Les résultats consignés dans le tableau I montrent qu'au point de vue du *rendement*, la *distillation* est la méthode la plus rationnelle pour extraire le parfum des fleurs d'oranger. La distillation fournit en chiffres ronds 1 200 grammes d'essence par 1 000 kilogrammes de fleurs, dont 400 grammes environ se retrouvent dans l'eau de distillation. Vient ensuite l'*extraction* qui fournit la moitié, la *macération* avec le tiers et l'*enfleurage* avec le quinzième de la quantité d'essence que l'on obtient par distillation. Mais comme l'a montré l'expérience, les fleurs déjà traitées par la graisse peuvent encore fournir des quantités considérables d'essence. Bien que nous ne puissions encore indiquer des données précises, il paraît certain que les résidus renferment encore la totalité de l'essence qui n'a pas été extraite par le corps gras et qui peut en être isolée par un travail rationnel (1).

Pour se faire une idée exacte de la valeur des différents procédés pour l'obtention du parfum des fleurs d'oranger, il ne faut pas tenir compte que du rendement; il est aussi nécessaire de faire entrer en ligne de compte la valeur de chaque produit comme parfum. Mais l'examen *qualitatif* des produits obtenus par différents procédés a conduit jusqu'à présent à de multiples erreurs et confusions, à défaut de méthodes exactes d'analyse. D'après les résultats de nos recherches, nous sommes d'avis que la *distillation*, la *macération* et l'*extraction* conduisent pratiquement aux mêmes résultats, à la condition toutefois, d'utiliser rationnellement tous les produits accessoires et résiduaires. En mélangeant les produits principaux avec les produits accessoires — l'essence de néroli avec l'essence retirée de l'eau de distillation, l'essence retirée des pommades avec l'essence extraite des tourteaux de fleurs — on obtient le *vrai parfum* de la fleur d'oranger. A ce point de vue, la *distillation* et la *macération* fournissent des produits qui ont pratiquement la même valeur.

Quant à l'*enfleurage*, il donne des résultats tellement médiocres, que l'emploi de cette méthode coûteuse pour l'extraction du parfum des fleurs d'oranger, doit être considéré comme peu rationnel. Les données obtenues en pratique confirment ce résultat, car par l' « enfleurage à froid », on ne fabrique que des quantités insignifiantes de pommades aux fleurs d'oranger pour des buts définis.

Si l'on compare les résultats des recherches sur les procédés de traitement des fleurs d'oranger à ceux des recherches sur la formation du parfum de jasmin, on arrive à la conclusion que, dans l'emploi pratique de chacun des procédés, il faut tenir compte de la diversité de la nature des fleurs et qu'un procédé qui donne de bons résultats avec une fleur peut en donner de très mauvais avec une autre.

Les deux séries de recherches ont démontré la différence principielle qui existe entre l'enfleurage et les autres procédés. Tandis que par la *distillation*, la *macération* et l'*extraction* rationnellement opérées, on peut obtenir le parfum déposé dans les cellules à essence des fleurs d'oranger, on n'obtient par l'enfleurage que très peu de ce parfum, parce que les fleurs ne se trouvent en contact de la graisse froide, que par une petite portion de leur surface et que les cellules à essence n'éclatent pas sous l'influence de ce traitement. Par contre, avec les fleurs de jasmin qui ne renferment pas le parfum à l'état de dépôt, mais l'exhalent continuellement, seule la méthode à l'enfleurage peut conduire à des résultats rationnels. Aux fabricants de parfums qui ne veulent pas voir la différence entre ces procédés et qui croient que l'on peut comparer entre eux l'enfleurage, la macération et l'extraction, ou remplacer le premier procédé, qui est assez compliqué, par ces procédés plus simples, M. Passy (2) adresse les paroles suivantes, qui font bien ressortir la différence principielle entre l'enfleurage et les autres procédés.

« Qu'est-ce que chacune de ces fleurs (jasmin et tubérose), sinon une petite usine dont on se borne à recueillir les produits ? Et que penser de cette chimie qui n'a rien de plus pressé que de plonger cette fleur dans un liquide destructif qui la tue et arrête pour toujours son activité créatrice ; ne vous fait-elle pas penser à cet homme trop pressé qui, non content de l'œuf que sa poule pondait tous les jours, lui ouvrait le ventre pour prendre les autres et tua ainsi la poule aux œufs d'or. »

Nous avons exposé plus haut notre manière de voir quant aux phénomènes qui se manifestent lors de la *distillation des fleurs d'oranger*. Jeancard et Satie (3) — et ils ont avec eux la plupart de ceux qui s'occupent de l'industrie des parfums — se placent à un point de vue différent du nôtre.

Ces chimistes ont institué des recherches en vue d'expliquer la raison pour laquelle la distillation

(1) L'utilisation des résidus a fait l'objet de plusieurs demandes de brevet de la part de la maison Heine et Cie.

(2) *Revue Scientifique*, série [4], t. VII, p. 583.

(3) *Bull. Soc. Chim.*, t. XXIII, p. 605.

des fleurs d'oranger fournit d'autres résultats que la fabrication de pommades aux fleurs d'oranger. En admettant que cette différence réside dans la saponification des éthers qui se produirait lors de la distillation, Jeancard et Satie comparent la teneur en éther de l'essence de néroli à celle d'un extrait de pommade aux fleurs d'oranger (à base de vaseline) possédant une densité de 0,9220 à 20° et renfermant 23,97 °/₀ d'éther. Nous ne pouvons pas nous ranger à l'avis de Jeancard et Satie suivant lesquels cet extrait serait à considérer comme l'*essence normale de fleurs d'oranger*, vu qu'il renfermait encore de la vaseline et des produits non-volatils, de même que l'extrait de jasmin préparé par Jeancard et Satie d'une manière analogue. Il faut encore retirer de cet extrait la véritable huile essentielle en éliminant la vaseline et les substances extractives non-volatiles et inodores.

Nous ne partageons pas non plus l'opinion de Jeancard et Satie, d'après laquelle l'acidité de l'eau de distillation permettrait de conclure à la quantité d'éthers saponifiés lors de la distillation. Car les eaux de distillation renferment, outre l'acide acétique, des acides gras à poids moléculaire élevé et des phénols qui exercent une influence sur les résultats du titrage.

Il est très probable que la distillation des fleurs d'oranger détermine un léger dédoublement des éthers que celles-ci renferment. Pour nous faire une idée de l'importance de ce facteur, nous avons étudié l'action saponifiante que l'eau bouillante exerce sur les deux éthers trouvés jusqu'à présent dans les fleurs d'oranger : l'acétate de linalyle et l'éther méthylanthranilique. Nous ferons observer expressément que les conditions de l'expérience ne sauraient être identiques à celles qui président à la distillation des fleurs d'oranger, attendu que l'on ne sait pas combien de temps chaque particule de l'essence est exposée à l'action de la vapeur. Les résultats obtenus ne peuvent donc représenter exactement ce qui se passe lors de la distillation. Mais ils donnent toujours certains points de repère.

Pour instituer des expériences avec de l'acétate de linalyle pur, nous avons dû commencer par en préparer. Car en ce qui concerne les produits extraits des essences naturelles et décrits dans la littérature sous le nom d'acétate de linalyle, rien ne prouve qu'ils soient formés par de l'acétate de lynalyle *pur*. Quant à l'éther artificiel qui s'obtient en faisant bouillir du linalool avec de l'anhydride acétique, les recherches de Stephan (1) ont démontré que c'était un mélange de linalool, d'acétate de linalyle, d'acétate de géranyle et d'acétate de terpinyle.

Pour préparer l'*acétate de linalyle pur*, nous nous sommes servis de la méthode proposée par Tiemann (2). La fraction moyenne obtenue par la distillation fractionnée d'une grande quantité de linalool (cette fraction pesait 403 grammes et avait les propriétés suivantes : $D^{15} = 0{,}872$; $\alpha_D = 14°40'$, point d'ébullition 198,5 à 199,5° à 737 mm.) a été traitée dans le vide à la température d'environ 100° par du sodium métallique tant que le métal entrait en solution. Employé : 38 grammes de sodium (théorie : 60). Le liquide a été soumis à la distillation et la portion passant jusqu'à 200° a été recueillie séparément.

Cette portion était formée par du linalool souillé de linaoolène. Elle a été de nouveau traitée par du sodium métallique. Employé : 22 grammes. A la distillation, on a recueilli 50 grammes d'une huile ayant une densité de 0,855 à 15° et $\alpha_D = 6°0'$. Le résidu dans le ballon, 390 grammes, présentait une masse visqueuse, hygroscopique d'un brun rouge qui refusait de se solidifier. 30 grammes de ce linaloolate de sodium ont été décomposés par des morceaux de glace pour s'assurer que le linalool ne s'était pas altéré sous l'influence du sodium. L'huile obtenue, 25 grammes, a été rectifiée dans un courant de vapeur et possédait, après dessiccation, les propriétés suivantes : densité à 15° = 0,870 ; $\alpha_D = 15°50'$; point d'ébullition 198 à 199° à la pression de 760 milligrammes. Le linalool n'a donc pas été modifié essentiellement par l'action du sodium.

350 grammes de linaloolate de sodium brut ont été dissous dans la même quantité d'éther sec, la solution a été refroidie à la glace et traitée lentement par 300 grammes d'anhydride acétique (une fois et demie la quantité théorique). Il s'est formé un dépôt gélatineux (CH^3COONa ?). Au bout de 1 heure et demie, le produit a été décomposé par l'eau glacée et l'anhydride acétique en excès a été éliminé au moyen d'ammoniaque. L'acétate neutre débarrassé de l'éther (370 grammes) avait un indice de saponification de 202,6, ce qui correspondait à 70 °/₀ d'acétate de linalyle. La saponification de cet acétate a fourni du linalool pur ; il était donc formé par un mélange d'acétate de linalyle et de linalool.

340 grammes de cet acétate ont été soumis plusieurs fois à la distillation fractionnée, d'abord à la pression de 8 millimètres, ensuite à 25 millimètres, vu qu'à cette pression le produit ne subissait pas de dédoublement. La sixième distillation fractionnée a donné le résultat suivant :

	Point d'ébullition à 25 millimètres	Poids grammes	Densité à 15 °/₀	$\alpha_{[D]}$	Indice de saponification	Teneur en éther exprimée en acétate de linalyle °/₀
1	99°,0 à 102°,0	31,0	0,879	— 14°,15'	44,4	15,5
2	102°,0 à 105°,0	18,2	0,879	— 13°,55'	69,2	24,2
3	105°,0 à 108°,0	22,8	0,884	— 12°,40'	112,0	39,2
4	108°,0 à 110°,0	16,8	0,892	— 11°,10'	—	—
5	110°,0 à 112°,0	31,4	0,895	— 10°,15'	—	—
6	112°,0 à 113°,5	39,8	0,901	— 9°,0'	—	—
7	113°,5 à 114°,0	40,0	0,907	— 7°,25'	257,6	90,15
8	114°,5 à 115°,0	30,7	0,911	— 7°,05'	270,9	94,80
9	115°,0 à 116°,0	54,9	0,913	— 6°,35'	278,9	97,6

(1) *Berichte*, t. XXXI, p. 839. — (2) *Journ. f. prakt. Chem.*, t. LVIII, p. 109 ; t. LX, p. 244.

L'odeur des dernières fractions rappelait celle des bergamottes et était beaucoup plus fine et fraîche que celle du produit qui s'obtient en faisant chauffer du linalool avec de l'anhydride acétique et qui est souillé d'acétate de géranyle et d'acétate de terpinyle. La dernière fraction bouillait — non sans se décomposer — à 220° environ à la pression atmosphérique, à la pression de 10 millimètres, elle passait entre 96,5 et 97° (1).

Avec l'acétate de linalyle ainsi préparé, nous avons fait les expériences suivantes :

I. 5 grammes de la fraction 6 ont été chauffés pendant 3 heures avec de l'eau distillée dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant. Pour titrer le produit, on a employé 9,7 cc. de potasse caustique demi-normale. Par conséquent, 0,95 gr. d'acétate de linalyle, soit environ 20 % de l'éther employé ont été saponifiés.

Pour l'expérience qui précède, nous avons choisi à dessein des conditions défavorables. On ne saurait admettre que, lors de la distillation de l'essence de fleurs d'oranger, la vapeur d'eau agisse pendant 3 heures consécutives sur une seule et même molécule d'éther. Il y a tout lieu de croire que, la cellule à essence rompue, les éthers volatils passent rapidement dans le réfrigérant et se soustraient à l'action saponifiante de la vapeur d'eau.

II. 50 grammes d'un mélange de linalool et de 25,7 % d'acétate de linalyle ont été distillés dans un courant de vapeur. Après saponification, le titrage a donné les nombres suivants :

Résidu dans le ballon	3,2 cc.	$\frac{n}{2}$ KOH
Eau de distillation	7,0 cc.	—
Total	10,2 cc.	KOH

Exprimés en acétate de linalyle, ces nombres représentent $10{,}2 \times 0{,}098 = 0{,}9996$ gr., soit 7,78 % de l'éther employé. La teneur en éther du mélange a donc été *réduite* de 2 % environ. L'essence récupérée (48,7 gr.) avait un indice de saponification de 68,2 ce qui correspondait à 23,9 % d'acétate de linalyle. La perte d'éther a été de 1,8 %. Dans une expérience de contrôle, la quantité d'éther saponifiée était encore plus petite.

III. L'éther méthylique de l'acide anthranilique ne subit pas la moindre saponification, étant soumis à l'ébullition avec l'eau pendant 3 heures.

Les expériences qui précèdent montrent que le dédoublement des éthers lors de la distillation de l'essence de fleurs d'oranger ne peut porter que sur l'acétate de linalyle, en admettant que l'essence ne renferme pas d'autres éthers. Le dédoublement *réel* de l'éther peut être supérieur aux nombres indiqués plus haut, suivant que les cellules à essence sont plus ou moins rapidement rompues et leur contenu est plus ou moins rapidement volatilisé dans la vapeur d'eau. En admettant une perte de 20 % en acétate de linalyle et en tenant compte des indices de saponification et de la teneur réelle en éther méthylanthranilique de l'essence totale (essence de néroli et essence aqueuse), il est facile de calculer que le mélange d'essence de néroli [A] et d'essence aqueuse [B] (tableau I) devait contenir *avant* la distillation à peu près la même *quantité d'éther* (19 % environ exprimés en acétate de linalyle) que l'« essence mixte » rectifiée obtenue par extraction (19,3 %). Ce résultat tend à montrer que l'extraction des fleurs d'oranger suivie d'une rectification de l'extrait dans un courant de vapeur, modifie le moins les propriété de l'essence contenue dans la fleur. Il confirmerait ainsi la supposition faite par l'un de nous (2) quant à la meilleure méthode pour isoler la *véritable* huile essentielle contenue dans les organes végétaux.

La teneur en éther de l'essence extraite de la pommade aux fleurs d'oranger est remarquablement élevée. La teneur moyenne en éther d'un grand nombre d'essences obtenues au moyen de pommades de diverses provenances, a été de 25 % (exprimé en acétate de linalyle). Nous nous proposons de rechercher les facteurs de cette teneur élevée.

L'étude approfondie de la composition des essences décrites plus haut, notamment celle de l'essence contenue dans l'eau de fleurs d'oranger, a donné des résultats bien différents de ceux qu'a fourni l'examen de l'essence de néroli. Les données que nous possédons actuellement sur cette essence demandent aussi à être vérifiées. Comme le fait supposer sa teneur élevée en éthers, l'essence de néroli étudiée par Tiemann et Semmler avait été fortement falsifiée au moyen d'essence de petits grains.

---

(1) A titre de comparaison, nous donnons ici en passant les points d'ébullition exactement déterminés de quelques autres éthers et alcools qui se rencontrent dans les huiles essentielles.

	Point d'ébullition à 762 mm. de pression	Point d'ébullition à 25 mm. de pression	Point d'ébullition à 10 mm. de pression
	°C	°C	°C
Linalool	198 à 199	98 à 98,5	81,0 à 81,5
Alcool benzylique	205,5	107	89,0 à 89,5
Acétate de benzyle	216,0	110-111	92,5 à 93,0
Acétate de linalyle	220 env. (décomp.)	115-116	96,5 à 97,0

A noter l'abaissement irrégulier du point d'ébullition lors du passage de la pression atmosphérique à la pression réduite.

(2) Voir le précédent mémoire.

Pour le moment, il nous est impossible de livrer à la publicité les résultats de nos recherches ; mais nous espérons y revenir prochainement.

Pour caractériser provisoirement les essences retirées de l'eau de fleurs d'oranger, nous donnons dans le tableau II les résultats d'une distillation fractionnée dans le vide d'une essence de cette provenance.

TABLEAU II

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
						Ether méthylanthranilique	
N°	%	Point d'ébullition à 5 millimètres °C	$D^{15°}$	$\alpha[D]$	Indice de saponification	Calculé d'après l'indice de saponification %	Trouvé %
1	3,30	60-65	0,310	— 3°,50′	16,8	3,70	—
2	5,10	65-70	0,902	— 4°,00′	—	—	—
3	21,70	70-72	0,898	— 1°,50′	8,4	2,27	—
4	5,40	72-75	0,908	+ 0°,40′	—	—	—
5	6,20	75-80	0,928	+ 5°,20′	6,9	1,86	Trace
6	4,70	80-83	0,950	+ 10°,00′	—	—	1,88
7	10,70	83-87	0,963	+ 11°,30′	23,5	6,34	3,87
8	2,60	87-93	0,975	+ 8°,00′	—	—	15,40
9	5,90	93-100	1,005	+ 3°,50′	123,2	33,23	47,15 (8 et 9)
10	6,00	100-110	1,075	+ 1°,30′	202,4	68,74	
11	1,90	110-120	—	—	—	—	45,75 (10 et 11)
12	2,50	120-170	—	—	166,3	44,86	—
Résidu	18,50	—	—	—	—	—	—
Perte	5,50	—	—	—	—	—	—
	100,00						

Cette essence a été obtenue en épuisant par l'éther une eau de fleurs d'oranger dite doublement concentrée (c'est-à-dire 1 gramme d'eau pour 2 grammes de fleurs). L'essence brute avait une densité de 0,950 à 25°, un indice de saponification de 100, ce qui représentait 27 % d'éther (exprimé en éther méthylanthranilique). La rubrique VI donne l'indice de saponification et la rubrique VII la teneur en éther calculée d'après cette valeur et exprimée en éther méthylique de l'acide anthranilique. Il résulte de la détermination directe de la teneur en éther méthylanthranilique de l'essence (rubrique VIII) que celle-ci contenait encore de petites quantités d'autres éthers. L'essence renferme aussi des quantités appréciables de phénols.

Dans l'essence débarrassée de l'éther méthylanthranilique et saponifiée, nous avons pu identifier le *géraniol* et l'alcool phényléthylique par transformation en éther phtalique. Les lessives de saponification renfermaient de l'acide phénylacétique.

Dans un mémoire qui sera publié plus tard, nous donnerons des détails sur la teneur en ces composés et en d'autres encore de l'essence.

Dès à présent, nous appelons l'attention sur la présence de grandes quantités d'éther méthylanthranilique (jusqu'à 16 %) dans les « essences aqueuses » (voir tableau I). Il résulte des données indiquées plus haut que l'essence de fleurs d'oranger *entière* (néroli et « essence aqueuse ») renferme 5 % d'éther méthylanthranilique, tandis que l'essence de néroli accuse en moyenne une teneur en cet éther qui varie de 0,6 à 0,7 %. On pourrait en tirer la conclusion que l'essence de néroli ne diffère que par sa teneur en éther méthylanthranilique de l'essence retirée de l'eau de distillation et des autres essences. Rien, cependant, ne serait plus erroné. Il est certain que la teneur en éther méthylanthranilique de l'essence de fleurs d'oranger a une grande importance pour le parfum et les caractères de celle-ci. Mais il suffit déjà de l'odorat exercé d'un homme du métier pour différencier l'essence de néroli *avant* et *après* l'élimination de l'éther méthylanthranilique.

Les essences retirées de l'eau de distillation et des pommades et douées d'une odeur intense gardent le parfum caractéristique des fleurs d'oranger même après l'élimination totale de l'éther méthylanthranilique.

L'élimination totale de l'éther méthylanthranilique facilite considérablement l'examen des essences retirées des eaux de distillation et des pommades. La valeur de cette méthode simple pour le dosage de cet éther nous est apparue avec pleine évidence au cours de nos recherches comparées. Il est à souhaiter que l'attention des chimistes, qui travaillent dans le domaine des parfums, se porte davantage sur le *dosage* des parties constitutives isolées des huiles essentielles. L'étude de la composition des essences naturelles en deviendra beaucoup plus facile.

Sur la présence d'alcool phényléthylique dans les essences de rose

Par **M. H. Soden** et **W. Rojahn**

(*Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft*, 1900, p. 3063).

Dans un travail publié dernièrement (1), nous avons pour la première fois démontré que l'huile essentielle des roses allemandes renfermait des quantités considérables d'alcool phényléthylique. Malgré cela, cet alcool n'existe qu'en très petites quantités dans l'essence obtenue en distillant les fleurs dans un courant de vapeur. Nous sommes parvenus à expliquer cette apparente contradiction : lors de la distillation des roses, l'alcool phényléthylique, qui est assez soluble dans l'eau, passe entièrement dans l'eau de condensation, et peut en être extrait au moyen d'éther.

D'après notre estimation, l'essence de rose allemande renferme plus de 30 °/₀ d'alcool phényléthylique.

Notre découverte a été confirmée peu de temps après par A. Walbaum (2), qui a isolé une huile essentielle formée en majeure partie par l'alcool phényléthylique, en épuisant par l'éther, ou l'éther de pétrole, des pétales de rose séchés ou frais. Très probablement en raison du fait que les pétales de roses séchées renferment beaucoup d'alcool phényléthylique, tandis que l'essence obtenue avec des roses fraîches, n'en contient que des traces, Walbaum a émis l'hypothèse que la formation de l'alcool phényléthylique n'a lieu que lors de la dessiccation des pétales de roses. A. Hesse (3) a énoncé une hypothèse analogue en ce qui concerne la formation d'indol dans les fleurs de jasmin fanées. Nos recherches ayant complètement élucidé cette question, l'hypothèse de Walbaum n'a plus de raison d'être. De même, le fait que l'alcool phényléthylique ne se rencontre qu'à l'état de traces dans l'essence de rose ordinaire, tandis que le même alcool constitue l'une des principales portions de l'essence obtenue par extraction (fait qui, suivant H. Walbaum et K. Stephan, demande encore à être approfondi), se trouve, à notre avis, amplement expliqué en principe dans notre travail mentionné plus haut.

Ces chimistes ont opéré sur 11 kilogrammes d'essence de rose allemande, et n'ont pu en retirer que des quantités minimes d'alcool phényléthylique à l'état impur. Renonçant à l'analyse, ils ont dû se borner à identifier celui-ci en déterminant le point de fusion de son phényluréthane.

En agitant de l'essence de rose allemande avec de la soude caustique très étendue, nous en avons extrait des quantités considérables d'alcool phényléthylique. Il n'est pas impossible que cet alcool existe en partie dans l'essence de rose à l'état d'éther. Le traitement à la soude caustique aurait pu déterminer une saponification plus ou moins complète de ces éthers.

MM. Walbaum et Stephan s'attribuant dans leur travail (publié le 1er octobre 1900), la découverte de l'alcool phényléthylique dans l'essence de rose allemande, nous croyons utile d'affirmer, pour éviter tout malentendu, que nous avons été les premiers à annoncer l'existence de l'alcool phényléthylique dans l'essence de rose, et à décrire une méthode pour déceler la présence de celui-ci (notre travail a été publié le 24 juin 1900).

Dans ce travail, nous nous sommes réservés d'examiner au point de vue de leur teneur en alcool phényléthylique d'autres essences de roses obtenues par extraction, et qui devaient contenir des quantités considérables de cet alcool. Nous avons opéré sur deux produits : une pommade de Tombarel frères, à Grasse, obtenue par macération de roses fraîches dans un corps gras, chaud, et une essence désignée sous le nom de « rose pure », et préparée par L. Pillet (Société des parfums purs), en épuisant des roses fraîches par un dissolvant volatil.

Pommade de rose de Tombarel frères. — Pour extraire les parfums volatils de cette pommade, nous avons employé le même procédé que A. Hesse a utilisé avec succès pour isoler l'essence de jasmin de la pommade de jasmin. 5,5 kil. de pommade ont fourni 31 grammes d'une huile essentielle volatile dans un courant de vapeur (rendement 0,56 °/₀), dont 8 grammes (densité = 0,202 à 15°) ont été obtenus directement, et 23 grammes (densité = 0,986 à 15°), ont été extraits de la vapeur condensée au moyen d'éther. L'essence extraite de l'eau a été agitée à plusieurs reprises avec de la soude caustique à 4 °/₀ et l'alcool phényléthylique a été isolé en épuisant la solution par l'éther. Cet alcool formait le **46,5** °/₀ (!) de la totalité de l'essence de rose extraite de la pommade. Il avait une densité de 1,0192 à 15°, et bouillait en majeure partie entre 218 et 220° (densité de cette portion : 1,0215 à 15°). Avec l'anhydride acétique, il a fourni l'éther acétique doué d'une odeur caractéristique ; oxydé par l'acide chromique, il a donné facilement l'éther phényléthylique de l'acide phénylacétique fusible à 28°. L'acide phénylacétique obtenu par saponification de cet éther, fondait entre 75 et 76°. Par surcroît de précaution, nous avons préparé et analysé le phényluréthane correspondant (point de fusion : 78 à 79°).

	C. . . .	74,61 °/₀	H. . . .	6,32 °/₀
Théorie $C^{15}H^{15}O^2Az$:	C. . . .	74,69 »	H. . . .	6,32 »

Rose pure de L. Pillet (4). — 40 grammes de cette essence présentant une huile épaisse jaune brun, et possédant une odeur de rose particulièrement agréable (densité : 0,947 à 15°), ont été distillés dans un courant de vapeur pendant plusieurs jours, jusqu'à ce que l'eau condensée fût presque inodore. L'essence obtenue directement, en soutirant l'eau, pesait 10 grammes = 25 °/₀ (densité = 0,867 à 15°). En épuisant par l'éther l'eau condensée, on a encore obtenu 6 grammes d'essence = 15 °/₀ (densité : 0,988 à 15°). L'alcool phényléthylique, extrait de cette dernière portion au moyen de soude caustique étendue, constituait le 25 °/₀ de l'essence totale. Point d'ébullition de la principale portion : 216 à 220°

(1) *Moniteur scientifique*, 1900, p. 193. — (2) Voir plus haut la note de M. H. Walbaum.
(3) *Moniteur scientifique*, 1900, p. 191. — (4) Pureté garantie par L. Pillet.

(densité : 1,0215 à 15°). Point de fusion de l'éther phényléthylique de l'acide phénylacétique obtenu par oxydation : 28°, celui de l'acide phénylacétique : 75 à 76°.

Il résulte de ces recherches que toutes les essences de rose que nous avons examinées jusqu'à présent, contenaient des quantités très grandes (25 à 45 %) d'alcool phényléthylique, indépendamment du procédé par lequel les parfums ont été extraits des fleurs fraîches. Ce résultat confirme le fait que nous avons énoncé dans notre première note, à savoir : que l'alcool phényléthylique existe en quantité très considérable dans l'essence de rose, dont il forme un constituant normal.

En terminant, nous croyons devoir annoncer que nous avons aussi trouvé de l'alcool phényléthylique dans l'essence de rose bulgare (turque). 30 grammes d'essence débarrassée de « stéaroptène » ont été soumises à la distillation fractionnée dans le vide (8 à 10 millimètres de pression), et la fraction 93 à 100° (20 grammes environ), a été traitée par la soude caustique et épuisée par l'éther comme il a été décrit plus haut. Nous avons isolé 0,92 gr. environ d'alcool phényléthylique impur, qui a été identifié par transformation en son acétate, et en éther phényléthylique de l'acide phénylacétique fusible à 28°.

Nouveaux aldéhydes de l'essence de citron

Par MM. **H. de Soden** et **W. Rojahn**

(*Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft*, 1901, p. 2809.)

Dans une note récemment publiée, H. E. Burgess (1) annonce qu'en traitant par une solution de bisulfite de soude les terpènes séparés par distillation de l'essence de citron, il aurait obtenu un composé cristallin qui, décomposé comme à l'ordinaire, fournirait un aldéhyde différent du citral : point d'ébullition, 80 à 85° à 15 millimètres de pression ; rotation optique, + 0° 30′ ; indice de réfraction, 1,4314 à 20°. Le même aldéhyde existerait aussi dans l'essence d'orange.

Depuis un certain temps déjà, nous étudions l'essence de citron au point de vue de sa teneur en aldéhydes et, par la publication de Burgess, nous nous voyons obligés de livrer à la publicité les résultats obtenus jusqu'à présent de nos recherches qui ne sont pas encore terminées.

Lorsqu'on élimine le citral de l'essence de citron par la méthode de Tiemann (2) et que, après avoir rectifié l'essence par distillation dans le vide, on l'agite avec une solution acide de bisulfite de soude, il se forme un composé double peu soluble dans l'eau qui, lavé à plusieurs reprises avec de l'éther de pétrole et distillé dans un courant de vapeur en présence de soude caustique, fournit un mélange de plusieurs aldéhydes liquides. Ce mélange est distillé dans le vide pour éliminer les portions bouillant à une température plus élevée et contenant encore du citral, et le reste du produit est soumis à la distillation fractionnée. On obtient ainsi une fraction bouillant entre 185 et 190° et dont l'analyse a donné des nombres qui correspondent à un mélange d'aldéhyde *octylique* et d'aldéhyde *nonylique*.

0,1780 gr. de substance ont donné			6,4921 gr. CO^2 et	0,2005 gr. H^2O
	C.	75,40 %	H.	12,51 %
Théorie $C^8H^{16}O$	C.	75,00 »	H.	12,50 »
» $C^9H^{18}O$	C.	76,00 »	H.	12,68 »

En faisant agir sur cette fraction une solution aqueuse de semicarbazide, on obtient un mélange de deux semicarbazones qui peuvent être séparées par recristallisation dans l'alcool étendu. La semicarbazone, qui se forme en quantité prédominante et qui est fusible à 89°,5, correspond à l'aldéhyde nonylique, tandis que l'autre, qui fond à 72°, représente une semicarbazone de l'aldéhyde octylique. L'analyse de ces deux semicarbazones a donné les nombres suivants :

0,0872 gr. de la substance fusible à 89°,5 ont fourni			0,1913 gr. CO^2 et	0,0800 gr. H^2O
0,1111 gr. »		»	0,2443 gr. » et	0,1060 gr. »
	C	59,83 ; 59,97 %	H	10,19 ; 10,60 %
Théorie $C^{10}H^{21}OAz^3$	C	60,30 »	H	10,27 »
0,0796 gr. de la subtance fusible à 72° ont fourni.			0,1717 gr. CO^2 et	0,0720 gr. H^2O
	C.	58,59 %	H.	10,05 %
Théorie $C^9H^{19}OAz^3$	C.	58,38 »	H.	10,27 »

Les aldéhydes qui s'oxydent très rapidement à l'air ont une odeur intense et ressemblent beaucoup de l'aldéhyde nonylique. Une fraction bouillant vers 200° sentait plutôt le citronellol et a donné une semicarbazone correspondante qui fondait entre 83 et 84° (3).

En nous basant sur ces résultats, nous croyons que l'essence de citron renferme très probablement de l'aldéhyde nonylique et peut-être aussi de l'aldéhyde octylique. Malgré la faible teneur en ces aldéhydes de l'essence — 10 kilogrammes d'essence de citron en ont fourni 10 à 15 grammes — ils ont une certaine importance pour l'arome de l'essence de citron. Des expériences instituées avec des quantités plus considérables d'essence montreront si les aldéhydes que nous avons obtenus sont véritablement l'aldéhyde octylique et l'aldéhyde nonylique, et si l'essence de citron ne renferme pas, en outre, des homologues supérieurs et inférieurs de ces aldéhydes.

---

(1) *Proceed. Chem. Soc.*, t. XVII, 171 (1901).
(2) *Berichte d. Deut. Chem. Ges.*, t. XXXI, 3319.
(3) *Berichte*, t. XXXI, p. 3307.

Burgess semble admettre que l'aldéhyde qu'il a retiré de l'essence de citron est identique à l'aldéhyde de l'essence d'orange. Mais, d'après les recherches de Stephan (1), ce dernier est l'aldéhyde décylique. Bien que l'existence de cet aldéhyde dans l'essence de citron ne soit nullement impossible, nous sommes plutôt d'avis que l'aldéhyde de Burgess — si toutefois il était pur — a du être l'aldéhyde nonylique, lequel passe plus facilement avec le limonène que l'aldéhyde décylique qui bout à une température de 20° plus élevée (207 à 209°).

Une autre substance « découverte » par Burgess dans l'essence de citron et qui fond à 145° et donne en solution alcoolique une fluorescence bleue, est sans doute identique au corps fluorescent qui est bien connu de ceux qui s'occupent de l'essence de citron et qui se sépare par cristallisation des résidus jaune brun de la distillation de cette essence. Ce corps a déjà été « découvert » plusieurs fois. Il a d'abord été isolé par Crismer (2), qui lui assigne le point de fusion de 143 à 144°. Dix années plus tard, il a de nouveau été découvert par Theulier (3), qui lui a donné le nom de « citraptène ».

Cette substance n'est pas, d'ailleurs, le seul composé fluorescent qui existe dans l'essence de citron. En agitant l'essence avec une solution de bicarbonate de soude, acidulant par l'acide sulfurique étendu et épuisant par l'éther, on obtient une petite quantité d'acide en partie volatil, en partie non volatil, dans un courant de vapeur d'eau. Ces derniers présentent une fluorescence bleue et se dissolvent dans les carbonates alcalins avec une magnifique fluorescence bleu clair.

Les fractions de l'essence bouillant à une température plus élevée et contenant des composés oxygénés montrent aussi une faible fluorescence bleue, due à la présence d'une substance qui est peut-être identique à l'éther méthylanthranilique, dont Parry (4) aurait décelé la présence dans l'essence de citron.

Sur la présence d'alcool phényléthylique dans les essences de rose

Par MM. **H. de Soden** et **W. Rojahn**

(*Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft*, 1901, p. 2803.)

Dans une note publiée l'année dernière, nous (5) avons fait savoir que les roses renferment des quantités considérables d'alcool phényléthylique normal $C^6H^5CH^2CH^2OH$. En nous basant sur les résultats de nos expériences, nous avons pu expliquer la raison pour laquelle l'essence de rose obtenue par distillation ne renfermait que de très petites quantités de cet alcool (1 % environ), alors que les roses en contenaient beaucoup.

Comme à cette époque nous n'avons pu déterminer que très approximativement la teneur en alcool phényléthylique des roses, nous avons mis à profit la récolte de roses faite cette année sur le domaine *royal de Schladebach*, près Meiseburg, pour instituer dans cette voie des recherches plus approfondies qui devaient offrir un grand intérêt. L'autre but que nous avons poursuivi dans ces recherches consistait à déterminer le rapport entre l'alcool phényléthylique et la quantité totale de substances volatiles dans la vapeur d'eau qui se trouvent dans les roses, et plus spécialement le rapport entre l'alcool phényléthylique et l' « essence de rose » du commerce. Il nous a aussi paru intéressant de déterminer la teneur en essence des pétales de roses, d'une part, et du calice, d'autre part, et enfin nous avons tenu à nous rendre compte de la perte d'essence ou de la transformation de l'essence qui se produisent lors de la dessiccation des roses.

Nous dirons tout de suite que le principal résultat de nos recherches a été le suivant :

L'alcool phényléthylique forme, au point de vue quantitatif, la principale partie constitutive du parfum de la rose; la quantité de cet alcool mise en réserve dans la fleur dépasse plusieurs fois la quantité de toutes les autres parties constitutives volatiles dans la vapeur d'eau. Par la distillation des roses fraîches, on obtient deux à six fois autant d'alcool phényléthylique que d'essence de rose de commerce.

En ce qui concerne les expériences de distillation, dont les résultats sont consignés dans le tableau suivant, les numéros 1 à 3 ont été institués avec des roses cueillies dans la matinée du même jour (20 juin). L'expérience n° 4 a été faite deux semaines et demie plus tard. Les fleurs fraîches malaxées avec leur poids d'eau ont été distillées dans un courant de vapeur jusqu'à ce que le poids de la portion distillée ait atteint deux fois environ celui des fleurs employées (dans la distillation des calices, le poids de la portion distillée recueillie a été de quatre à cinq fois celui des calices). Dans les expériences avec les pétales et les calices séchés, l'eau perdue lors de la dessiccation a été restituée.

Les portions distillées aqueuses ont été épuisées à plusieurs reprises par l'éther et les extraits éthérés ont été distillés avec soin pour éliminer le dissolvant. On a obtenu ainsi l' « essence brute totale ». Comme le montre le tableau, les rendements en essence ont atteint les chiffres extraordinaires de 500 à 750 grammes d'essence par 1 000 kilogrammes de fleurs fraîches, tandis que, dans les conditions usuelles, on n'a que 100 à 200 grammes d'essence du commerce par 1 000 kilogrammes. L'essence brute obtenue est caractérisée par une densité très élevée qui est due à sa teneur en alcool phényléthy-

(1) *Journ. f. prakt. Chem.*, t. LXII, p. 523.
(2) *Bull. Soc. Chim.*, t. VI, p. 30.
(3) *Revue gén. de Chim. pure et appliquée*, t. III, p. 421.
(4) *Chemist. and Druggest*, 1900, p. 993.
(5) Voir plus haut.

lique. Comme celui-ci ne possède qu'une faible odeur, l'essence obtenue a beaucoup moins de valeur que l'essence de rose du commerce. La majeure partie du parfum de rose a son siège dans les pétales. Il n'en est pas moins vrai que l'essence extraite des calices a une certaine importance pour l'arome.

Les pétales de roses séchés ont perdu, par volatilisation, les deux tiers environ de leur essence (expérience 3).

Expérience de distillation	1	2		3		4	
		50 kilogrammes de roses fraiches ont fourni		50 kilogrammes de roses séchées ont fourni		50 kilogrammes de roses fraiches ont fourni	
	50 kilog. de fleurs fraiches	*a* 41,5 kilog. de pétales	*b* 8,5 kilog. de calices	*a* 9,5 kilog. de pétales secs	*b* 2,5 kilog. de calices secs	*a* 40,5 kilog. de pétales	*b* 9,5 kilog. de calices
	grammes	grammes	grammes	grammes	grammes	grammes	
Essence brute obtenue par extraction au moyen d'éther	37,50	28,00	2,00	9,50	2,50	23,30	N'a pas été distillé
Densité à 30°	0,944	0,946	0,897	L'essence forme 2 couches par suite de séparation de stéraroptènes.	0,894	0,946	
Rotation optique (en tube de 100 mm.)	0°,17' à 34° C.	0°,40'	—		—	0°,8' à 30°C.	
Point de solidification	28°	29°	—		—	25°	
Indice d'acide	3,4	3,0	—		—	5,5	
Indice d'éther	19	16	—		—	17	

Ces rendements sont un peu au-dessous de la vérité, vu que la bouillie résultant de la distillation renfermait encore une petite quantité d'essence.

Par exemple, dans l'expérience n° 1 on a obtenu 110 kilogrammes de bouillie de rose qui ont été pressés. Le liquide rougeâtre exprimé a été épuisé à plusieurs reprises par l'éther. L'éther chassé, le résidu a été soumis à la distillation dans un courant de vapeur. L'eau de distillation a été épuisée par l'éther et l'extrait éthéré a fourni 4 grammes environ d'essence contenant principalement de l'alcool phényléthylique, à côté de petites quantités de paraffines, de phénols et d'acides. A juger par ce résultat, le rendement en essence des roses fraîches devrait encore être augmenté de 10 % environ.

En ce qui concerne l'examen ultérieur des essences brutes, nous nous sommes bornés à y déterminer quantitativement l'alcool phényléthylique et l' « essence de rose » telle qu'on l'obtient par le procédé usuel de distillation. Cette opération analytique a aussi permis de doser les paraffines de roses peu volatiles (résidu de distillation) et les composés « acides » contenus dans l'essence.

Séparation des substances formant l'essence de rose

L'essence obtenue dans chaque expérience (excepté celle obtenue dans la distillation des calices) a été additionnée d'eau et soumise à la distillation dans un courant de vapeur. Quand il ne passait plus d' « essence de rose » en quantité appréciable, le récipient a été changé et la distillation fut poussée jusqu'à ce que l'eau condensée fût claire et presque inodore. Le « résidu de distillation » dans le ballon, qui était formé principalement par des stéaroptènes (paraffines) de rose, a été épuisé par l'éther. Les eaux de distillation réunies, qui renfermaient l'alcool phényléthylique en solution, ont été traitées par 10 % de leurs volumes d'une solution industrielle à 35 % de soude caustique, le mélange a été abandonné à lui-même pendant six heures, filtré en présence de talc et épuisé par l'éther. En s'évaporant, l'extrait éthéré a laissé un résidu composé d'alcool phényléthylique presque pur.

Le liquide alcalin a été acidulé par l'acide sulfurique étendu et épuisé par l'éther. L'extrait éthéré renfermait les « parties constitutives acides » (phénols, acides, lactones, etc.) de l'essence.

Les « essences de rose » obtenues directement par distillation (excepté l'essence retirée des pétales de rose séchées et qui possédait une odeur accessoire désagréable), avaient toutes les propriétés et le parfum de l'essence de rose allemande (marque Schele), mais leur densité était encore dans deux cas (expériences 1 et 4, tableau ci-dessous) trop forte par suite de la présence d'alcool phényléthylique. Les deux essences ont donc été soumises encore une fois aux opérations décrites plus haut (distillation, addition d'une lessive de soude, etc.), et le poids des produits ainsi obtenus (alcool éthylphénylique, phénols, etc.), a été ajouté à celui des produits obtenus en premier lieu. La diminution de poids des deux essences, diminution déterminée par ce nouveau traitement, a été considérable (40 et 20 %).

Les résultats analytiques obtenus ont été réunis dans le tableau suivant :

Ils ne sont pas absolument exacts ; mais pour la question qui nous occupe, cela n'a pas d'importance.

COMPOSITION DES ESSENCES BRUTES

Expériences	1	2a	3a	4a
Essence de rose %	10	10	20	27
Densité à 30°C	0,845	0,828	0,837	0,866
Point de solidification	23°	27°	26°	18 à 19°
Alcool phényléthyque %	60	57	50	54
Densité à 15°	1,020	1,019	1,020	1,012
Point d'ébullition	218 à 219°	218 à 219°	218 à 222° (jaune)	218 à 220°
Produits acides (phénols, acides, lactones) %	7,5	8	15	3
Résidu de distillation (paraffines) %	17,5	15	10	3
Perte %	5	10	5	13

En comparant entre eux les nombres consignés dans ce tableau, on voit que les essences brutes obtenues en distillant le même jour des roses fraîchement cueillies et des pétales de rose fraîches (expérience 1 et 2*a*) ne différaient pas notablement entre elles au point de vue de leur composition centésimale. La teneur en « essence de rose » est dans les deux cas très faible. Par contre, l'expérience 4*a*, qui était en tout point comparable à l'expérience 2a (sauf qu'elle a été faite plus tard) a donné — abstraction faite de sa teneur en alcool phényléthylique — une essence considérablement modifiée en tant que la quantité de stéaroptène et de composés acides a été considérablement réduite. Ces trois expériences mettent en relief le fait connu depuis longtemps des distillateurs des roses, que le rendement en essence varie considérablement pour une seule et même récolte, suivant le temps qu'il fait, l'humidité du sol, etc.

En jetant un coup d'œil d'ensemble sur les résultats de nos recherches, nous voyons que la quantité d'alcool phényléthylique contenue dans les roses dépasse de beaucoup celle des substances volatiles dans un courant de vapeur d'eau. Etant donné ce fait et la composition de l'essence brute extraite des pétales sèches (expérience 3), on ne saurait admettre qu'il pût y avoir augmentation de la quantité d'alcool phényléthylique dans les pétales secs, comme on l'a voulu faire croire d'autre part [1]. Mais cela ne veut pas dire que nous excluons *a priori* toute possibilité de cette augmentation. Il est évident que les changements qui se produisent dans la fleur morte sous l'influence, par exemple, de l'oxygène de l'air, de l'humidité, etc., peuvent avoir pour résultat la formation de substances nouvelles dans la fleur ou d'augmenter la quantité de celles qui y existent déjà. Mais le contraire est aussi possible.

Bien que les différences de parfum qui existent entre les essences de rose allemande, bulgare et française soient assez considérables, on peut admettre, en se basant sur les résultats des recherches effectuées jusqu'à présent, que certains parfums, comme le géraniol, le citronellol, l'alcool phényléthylique, existent dans ces variétés de roses qui sont spécialement cultivées dans différents pays pour la fabrication de l'essence de rose. C'est pourquoi il est à prévoir que la distillation de l'essence de rose bulgare (turque) fournira également des quantités considérables d'alcool phényléthylique.

Pour une production annuelle de 2 000 kilogrammes d'essence de rose « pure », on devrait obtenir dans ce pays l'énorme quantité de 2 000 à 4 000 kilogrammes d'alcool phényléthylique par an, si toutefois les résultats que nous avons obtenus s'appliquent aussi à l'essence de rose bulgare. Par le procédé de distillation actuellement en usage, cet alcool se perd, pour la plupart, dans la bouillie de roses résiduaires, ainsi que dans les eaux de distillation résiduaires, tandis qu'une partie de cet alcool est peut-être utilisé sous forme d'eau de rose. Il serait à souhaiter que des recherches fussent instituées à ce sujet sur place par des gens du métier. Si l'alcool phényléthylique devait un jour être utilisé dans la pratique, on aurait dans la fabrication de l'essence de rose une source toute prête pour l'obtenir en grand, vu que sa préparation synthétique est coûteuse et présente beaucoup de difficultés.

De même que l'alcool phényléthylique, on pourra encore déceler d'autres alcools aromatiques dans les eaux de distillation de différentes essences.

Cest ainsi que dans l'eau de distillation de l'essence d'ylang-ylang, qui nous a été envoyée de Manille, nous avons trouvé des quantités considérables d'alcool benzylique [2]. Cet alcool forme une partie constitutive normale, sinon importante, de ce parfum agréable.

(1) La densité trop faible de l'alcool phényléthylique dans l'expérience 4a était due à la présence d'une petite quantité de substances étrangères. Purifié deux fois par dissolution dans la soude à 30 %, comme il a été indiqué plus haut, l'alcool avait une densité de 1,019 et un point d'ébullition situé entre 118 et 119°.

(2) Propriétés de l'alcool benzylique obtenu : densité : 1,046 à 15° ; point d'ébullition : 205 à 206°.

Analyse : 0,1551 gr. de substance ont donné . . . 0,4417 gr. CO^2 et 0,1060 gr. H^2O

	C	77,67 %	H	7,40 %
Théorie C^7H^8O	C	77,78 »	H	7,59 »

Ether benzylique de l'acide phénylcarbamique : point de fusion : 78° ; aiguilles.

Analyse : 0,1094 gr. de substance ont donné . . . 0,2976 gr. CO^2 et 0,0574 gr. H^2O

	C	74,10 %	H	5,83 %
Théorie $C^{14}H^{13}O^2Az$	C	74,01 »	H	5,73 »

CHIMIE AGRICOLE

Etude sur la nitrification.

Par **M. J. G. Lipman.**

(*Journal of the American Chemical Society*, 1902, p. 171.)

En entreprenant le travail que nous soumettons ici, notre intention a été d'étudier la nitrification dans ses rapports avec l'agriculture pratique. Notre but a été de rechercher dans quelle mesure certaines conditions influent sur la production des nitrates dans le sol, dans quelle mesure l'application des divers engrais accélère ou retarde la nitrification ; et dans quelle mesure les conditions d'humidité modifient celle-ci. De nombreux travaux ont déjà été faits sur ce sujet, en particulier par les chimistes français ; éclairés par nos connaissances actuelles, nous avons été amenés à modifier les anciennes méthodes d'agriculture de manière à les mettre d'accord avec les faits récents.

Cependant, quelle que soit l'importance, au point de vue agricole, des recherches auxquelles on s'est livré pendant les deux dernières décades, les conclusions auxquelles on est arrivé ne sont nullement définitives dans tous les cas étudiés, et il s'en faut que toutes les questions soulevées par ces travaux aient été résolues d'une façon satisfaisante.

Une grande partie de nos connaissances en matière de nitrification sont assez obscures ; nombre de questions attendent encore une solution.

Nous savons actuellement que les végétaux absorbent la majeure partie de leur azote sous forme de nitrate ; nous savons que la transformation de l'azote organique en ammoniaque nitrite et nitrate s'effectue par des organismes vivants ; nous savons, dans une large mesure, quelles conditions sont favorables ou nuisibles au développement de ces organismes ; mais nous ne savons pas exactement de quelle manière les micro-organismes oxydent l'azote de l'ammoniaque pour le convertir en azote nitrique ou nitreux ; nous n'avons pas encore de certitude au sujet des rapports exacts que les organismes nitrifiants, dénitrifiants et les organismes « oligo-nitrophiles », comme les appelle Beijerinck, ont entre eux dans le sol ; nous avons beaucoup à apprendre sur la physiologie et la morphologie de ces organismes Ni la chimie, ni la bactériologie envisagées séparément ne peuvent résoudre complètement le problème Si celui-ci doit être résolu, ainsi que nous l'espérons, ce sera grâce aux efforts combinés de la chimie et de la bactériologie.

Le travail dont nous allons parler dans les pages qui suivent, n'a pas la prétention d'être rigoureusement original, dans toutes ses parties. Le même sujet a été, en partie du moins, traité par d'autres ; cependant, même dans ce cas, les conditions et les méthodes n'étaient pas les mêmes, et nous espérons que les résultats obtenus auront une certaine valeur pour l'agriculture. Nous tenons à déclarer ici que notre intention a été de ne guère dépasser les limites d'un travail préliminaire. C'est avant tout une étude des méthodes et des conditions, une simple préparation à une étude plus approfondie et plus étendue, des mêmes phénomènes, qui, nous l'espérons, sera continuée après nous.

En ce qui concerne les méthodes, nous avons employé pour la détermination de l'azote organique et de ta teneur en azote total la méthode de Kjeldahl et la même méthode modifiée. On a eu recours à la méthode Ulsch et à celle à l'acide phénolsulfonique pour la détermination des nitrates.

Parmi les différentes méthodes proposées pour la détermination des nitrites en présence de nitrates, nous avons choisi la méthode proposée en premier lieu par Griess et connue sous le nom de méthode à l'acide sulfanilique et à la naphthylamine à cause de sa commodité et de sa rigoureuse exactitude. L'ammoniaque a été déterminée en distillant en présence de soude ou de magnésie et en titrant soit au moyen d'un acide type, soit au moyen de réactif de Nessler.

Pour les essais qualitatifs, on a eu recours à la métaphénylène diamine pour les nitrites et à la diphénylamine pour les nitrates.

Les essais pour l'étude de la nitrification ont été faits sur trois sortes de sols.

1. Un sable calcaire contenant :

0,017	°/₀	d'azote total
0,00083	»	d'azote de nitrate
0,00003	»	d'azote de nitrite

2. Un sol marneux provenant de la ferme du collège, Ithaca, N. Y. renfermant :

0,201	°/₀	d'azote total
0,004	»	d'azote de nitrate
0,00002	»	d'azote de nitrite

3. Un sol artificiel de terre, riche en matières organiques et en cendres de charbon et renfermant :

0,0139 % d'azote de nitrate
0,09005 » d'azote de nitrite

L'extraction complète des nitrites et des nitrates formés dans le sol est l'un des premiers problèmes rencontrés. On a essayé, pour la résoudre, bien des méthodes, avec plus ou moins de succès, et on s'est finalement arrêté au procédé suivant : 100 grammes de terre ont été agités dans un flacon de 2 litres muni d'un bouchon et contenant 1 litre d'eau distillée.

Après avoir agité, pendant 5 minutes, le liquide contenant les nitrites et les nitrates en solution a été filtré ; le filtrat a été ensuite additionné d'un gramme d'alumine fraîchement précipitée et lavée, agité puis filtré de nouveau. On a alors soigneusement prélevé et mesuré 100 centimètres cubes pour la détermination des nitrates et 100 centimètres cubes pour la détermination des nitrites.

Méthode à l'acide sulfanilique et à la naphtylamine. — Cette méthode est très sensible et permet de déceler 1 partie d'azote à l'état d'acide nitreux dans 1 000 000 000 parties d'eau. La manipulation en est facile et elle convient particulièrement à la détermination des nitrites dans les liquides obtenus en épuisant par l'eau la terre à étudier.

Les détails de la manipulation sont les suivants : 100 centimètres cubes d'eau d'épuisement filtrée et clarifiée sont introduits dans un colorimètre additionné de 1 centimètre cube de solution d'acide sulfanilique et de 1 centimètre cube de solution de naphthylamine ; on agite bien le contenu et on laisse reposer pendant 30 minutes. 100 centimètres cubes d'eau distillée sont traités de la même manière dans un autre colorimètre et également additionnés d'une quantité déterminée de nitrite de soude titré. Au bout d'une demi-heure, on compare l'intensité des colorations et on détermine la teneur en nitrite de l'échantillon.

Méthode à l'acide phénolsulfonique. — Voici la méthode détaillée qui a été suivie dans le travail exposé ci-dessous.

100 centimètres cubes d'eau d'épuisement filtrée et clarifiée sont introduits dans une capsule d'évaporation en porcelaine, additionnée de 0,3 c. c. de solution saturée de carbonate de soude, et évaporés à siccité sur un bain-marie. 2 centimètres cubes d'acide phénolsulfonique sont ensuite ajoutés au résidu sec de façon à l'humecter complètement. Environ 15 centimètres cubes d'eau distillée sont introduits dans la capsule, ainsi qu'une quantité d'ammoniaque suffisante pour rendre le tout nettement ammoniacal. On fait ensuite passer le contenu de la capsule, au moyen de lavages, dans un colorimètre de 100 centimètres cubes, on emplit jusqu'au trait avec de l'eau distillée et l'on compare l'intensité de coloration avec un témoin dans un autre colorimètre.

Il est important que le témoin soit traité exactement de la même manière que l'essai.

Lorsque le chlore se trouve présent en quantités considérables, il faut le déterminer et en ajouter une quantité équivalente au témoin.

L'addition de carbonate de soude est nécessaire chaque fois que l'échantillon renferme de l'acide nitrique libre ou du nitrate d'ammoniaque; sinon, on obtiendrait des résultats trop faibles. Lorsqu'on fait un grand nombre de déterminations, il est préférable, pour éviter une perte de temps, de préparer une solution colorée type en opérant de la manière suivante : 25 centimétres cubes de solution titrée de nitrate de potasse (0,7221 gr. par litre) sont traités comme il est dit plus haut, le liquide jaune est dilué de manière à former un litre et mis de côté.

1 centimètre cube de cette solution correspond à 0,0025 mil. d'azote à l'état de nitrate. En résumé, la méthode suivie est celle indiquée par Mason dans *Examination of Water*.

La méthode ainsi appliquée est éminemment satisfaisante et ne laisse rien à désirer lorsque les quantités de nitrate en présence sont petites et qu'on a soin de traiter le témoin et l'essai exactement de la même manière. Toutefois, lorsque la proportion d'azote nitrique excède 25 milligrammes par litre, il est nécessaire de faire les lectures avec le plus grand soin, si l'on veut avoir des résultats très exacts, quoique, avec de la pratique, on puisse arriver à faire des déterminations très satisfaisantes avec 40 à 50 milligrammes d'azote de nitrate par litre.

Pour les solutions contenant une quantité d'azote supérieure à 50 milligrammes par litre, on a employé la méthode de Ulsch.

Dans l'application de cette méthode on a rencontré de nombreuses difficultés et il n'a pas fallu moins de cent déterminations environ sur des solutions connues pour arriver à obtenir des résultats absolument satisfaisants. On a reconnu nécessaire d'adopter les précautions suivantes :

1° Faire des déterminations à blanc pour tenir compte de l'azote des réactifs, surtout de celui que contient la limaille de fer.

2° Employer 5 grammes de fer pour 0,5 gr. au plus de nitrate de potasse.

3° 9 à 10 centimètres cubes d'acide sulfurique donnent les meilleurs résultats.

4° Pendant la réduction, le flacon doit être bouché avec un bouchon en caoutchouc à travers lequel passe un tube à entonnoir contenant quelques morceaux de verre humectés d'acide sulfurique.

5° Pendant la réduction, le flacon doit être chauffé graduellement jusqu'à l'ébullition et on continue à laisser bouillir la solution jusqu'à complet dégagement de l'hydrogène.

6° Le contenu du flacon doit être dilué de manière à former 250 centimètres cubes environ.

7° La distillation ne doit pas être effectuée trop rapidement (pendant au moins 45 minutes) et jusqu'à ce qu'on ait recueilli 150 centimètres cubes de distillation. Il est préférable de prolonger la distillation presque à siccité.

8° Il faut avoir bien soin que les joints en caoutchouc ne soient pas exposés aux vapeurs chaudes d'ammoniaque.

Pendant la première série d'essais, la terre a été tamisée sur un tamis à mailles de 7 millimètres pour enlever les cailloux et les particules grossières ; et trois livres environ de cette terre ont été introduites dans chacun des pots à fleurs (de 6 pouces) employés. Ceux-ci ont été placés sur des soucoupes en porcelaine et on a ajouté l'eau par en dessous, car l'expérience a démontré que c'était le meilleur moyen d'éviter que la terre ne se prenne en masse. Même avec cette méthode d'arrosage, on a été obligé de remuer la terre de temps en temps.

Pendant toute la durée de l'opération, on s'est efforcé de maintenir dans la terre une proportion d'eau de 25 °/₀, soit trois livres de terre séchée à l'air pour une livre d'eau. Ceci, d'ailleurs a été jugé très difficile à réaliser dans les conditions ordinaires.

Série A

Numéros	Chlorure de sodium Grammes	Par acre °/₀	Par acre Livres	Sulfate d'ammoniaque Grammes
1	—	—	—	0,641
2	0,136	0,01	300	0,641
3	0,272	0,02	600	0,641
4	0,544	0,04	1 200	0,641
5	1,360	0,1	3 000	0,641
6	2,720	0,2	6 000	0,641

Cette série d'expériences a été commencée le 16 novembre et on s'est efforcé de maintenir les conditions d'humidité aussi constantes que possible.

La terre employée était une marne argileuse provenant de la ferme du collège. Le 10 janvier les six vases de la série ont été épuisés par l'eau. L'eau y circulait très lentement, et il a fallu trois jours pour accumuler environ 1000 centimètres cubes d'eau de lavage.

Au bout de ce temps, les dernières portions des eaux de lavage donnaient encore la réaction de l'acide nitrique par la brucine, mais aucune par la diphénylamine. La couleur des eaux de lavage indiquait que lorsqu'on avait employé plus de sel, la proportion de matières organiques dissoutes dans la terre était plus grande ; et, de plus, que l'eau la traversait plus rapidement. Les eaux de lavage ont été ensuite évaporées à siccité à 80° et le résidu a été repris par 50 centimètres cubes environ d'eau distillée, filtré, lavé et dilué de manière à former un volume de 100 centimètres cubes. Une moitié a été employée pour la détermination de l'ammoniaque ; et l'autre moitié, pour la détermination de nitrites et des nitrates par la méthode de Ulsch.

Après avoir déduit l'azote ammoniacal et celui des essais à blanc, on a obtenu les quantités suivantes d'azote de nitrite et de nitrate.

Série B

Numéros	Milligrammes
7	20,89
8	16,06
9	18,60
10	18,86
11	24,47
12	24,21

Dans la série *C*, on a employé un sable calcaire grossier. Comme pour la marne de la série A, on a tamisé sur un tamis à mailles de 7 millimètres et introduit trois à cinq livres de ce sable tamisé dans un des pots. Dans cette série d'essais, on s'est proposé d'étudier de quelle manière on influençait la nitrification en remuant la terre.

Série C

Numéros	Sulfate d'ammoniaque Grammes	
13	—	remuée tous les jours
14	0,641	» » »
15	0,641	remuée tous les 3 jours
16	0,641	» » »
17	0,641	remuée tous les 7 jours
18	0,641	» » »

Pour produire la nitrification, une certaine quantité de bonne terre de jardin a été agitée avec de l'eau et 5 centimètres cubes ont été prélevés pour être ajoutés dans chacun des pots.

L'expérience a duré du 21 novembre au 26 janvier. Au bout de ce temps la terre a été épuisée. La circulation de l'eau était plus facile que dans les essais de la série A. Au bout de quelques heures l'épuisement était complet et les dernières portions donnaient une très faible réaction avec la brucine.

Les eaux de lavage ont été évaporées dans de grandes capsules, à 80° et traitées comme dans la série A. Les quantités d'azote de nitrite et de nitrate obtenues par la Méthode de Ulsch ont été les suivantes :

	Milligrammes
13	traces
14	traces
15	traces
16	traces
17	1,65
18	1,65

Dans la série D on a employé les mêmes quantités de sable calcaire que dans la série C. On y a également ajouté 5 centimètres cubes d'extrait de terre riche de jardin. La marche de l'expérience a été la suivante :

Série D

	Sulfate d'ammoniaque Grammes	Phosphate monopotassique Grammes
19	1	0,017
20	1	0,170
21	1	1,700
22	1	0,017
23	1	0,170
24	1	1,700

L'expérience a duré du 25 novembre jusqu'au 29 juillet. Comme dans les séries A et C, on a employé la méthode de Ulsch et exactement le même mode de traitement que dans la précédente série pour déterminer la teneur en azote total des différents pots. On a obtenu les quantités suivantes d'azote de nitrite et de nitrate.

Numéros	Milligrammes
19	3,06
20	8,15
21	perdu
22	5,86
23	2,55
24	4,34

Dans la série B on a étudié l'effet du soufre sur la nitrification. Le sujet a une certaine importance pratique car on a employé jusqu'à 400 et 500 livres de soufre par acre pour combattre la gale des tubercules.

Dans cette série d'expériences on a employé la même terre que dans la série A, c'est-à-dire une terre marneuse provenant de la ferme du collège qui dépend de l'Université de Cornell.

L'expérience a commencé le 21 novembre et a pris fin le 13 janvier. Pendant ce laps de temps la terre a été maintenue humide avec environ 25 °/₀ d'eau. Dans cette série les déterminations d'azote de nitrite et de nitrate ont été faites par les méthodes colorimétriques ; la première fois par la méthode à l'acide sulfanilique et à la naphtylamine de Griess, et la seconde, par la méthode à l'acide phénolsulfonique. Le schéma analytique adopté a été le suivant : 100 grammes de terre ont été pris dans chaque pot une fois la masse toute entière soigneusement mélangée, puis introduits dans un flacon de 2 litres, additionnés d'un litre d'eau distillée, après quoi, le contenu du flacon a été agité pendant 5 minutes. L'eau qui retenait alors les nitrates en solution a été filtrée, clarifiée au moyen d'alumine et filtrée de nouveau. Le second filtrat, à ce moment parfaitement clair et incolore, a été introduit dans un flacon bombé ; on avait préalablement prélevé sur chacun 100 centimètres cubes pour déterminer respectivement les nitrites et les nitrates.

Le relevé d'expériences a été le suivant :

Série B

Numéros	Soufre		Livre par acre	Sulfate d'ammoniaque Grammes
	°/₀	Grammes		
7	—	—	—	0,641
8	0,005	0,068	150	0,641
9	0,01	0,136	300	0,641
10	0,02	0,272	600	0,641
11	0,04	0,544	1 200	0,641
12	0,1	1,360	3 000	0,641

On a trouvé les quantités suivantes d'azote nitrique et d'azote nitreux.

Numéros	Nitrite Milligrammes	Nitrate Milligrammes	Numéros	Nitrite Milligrammes	Nitrate Milligrammes
7	0,31	31,99	10	0,36	30,37
8	0,38	24,43	11	0,27	22,54
9	0,40	25,24	12	0,13	13,50

Les résultats obtenus dans la série ci-dessus ont été très peu satisfaisants. Au lieu de constater un gain sous le rapport de l'azote nitrique, il y a eu une perte sensible. Dans les séries A et B, où l'on a employé une terre marneuse, il y avait, au début de l'expérience — ainsi qu'on a pu le constater au moyen de la méthode colorimétrique — 0,004 % d'azote nitrique, soit par conséquent 54 milligrammes d'azote à l'état de nitrate dans les 1350 grammes de terre employés. A la fin de l'expérience, la proportion la plus élevée d'azote nitrique trouvée dans n'importe lequel des échantillons était 24,47 millig. En d'autres termes, la perte a été de presque 30 milligrammes d'azote nitrique et les résultats obtenus, s'ils prouvent quelque chose indiquent, que là où le chlorure de sodium a été employé dans la proportion de 3000 et 6000 livres par acre, la perte de nitrate a été moins sensible.

La désoxydation des nitrates pourrait être attribuée ici à des bactéries dénitrifiantes et le fait qu'on a trouvé plus de nitrate lorsqu'on a employé une plus grande quantité de chlorure de sodium tendrait à prouver que celui-ci a empêché, dans une certaine mesure, la dénitrification de se produire.

Dans la série B, il y a eu aussi une perte de nitrates, mais, dans ce cas, elle a été plus grande là où on a employé la plus grande quantité de soufre. Par exemple, lorsqu'on a employé le soufre dans la proportion de 600 livres par acre, on a trouvé, à la fin de l'expérience, 30,37 millig. d'azote nitrique, tandis que dans les vases, où l'addition était de 1200 et 3000 livres par acre, on a trouvé à la fin de l'expérience 22,54 millig. et 13,50 millig. d'azote nitrique.

Il semble que dans ce cas, les proportions respectives de nitrites et de nitrates aient correspondu dans une certaine mesure ; en effet dans les pots 11 et 12, où l'on a trouvé la quantité de nitrates la plus faible, on a également trouvé la plus faible quantités de nitrites. Il est possible que l'oxydation de grandes quantités de soufre élémentaire dans la terre ait amené la destruction de nitrates sans l'intervention de micro-organismes. Cette question aura besoin d'être approfondie davantage.

Dans les séries C et D, 1800 grammes de terre séchée à l'air ont été introduits dans chaque vase et ce sable séché à l'air, d'après l'analyse par les méthodes colorimétriques, contenait 0,000 83 % d'azote de nitrate et 0,00003 % d'azote de nitrite. En d'autres termes il y avait dans chaque vase, au début de l'expérience, 14,94 millig. d'azote nitrique et 0,54 millig. d'azote nitreux.

A la fin des expériences, les nitrates et les nitrites avaient pratiquement disparu dans les terres de la série C, car, dans les échantillons remués tous les jours et tous les trois jours. il n'y avait que des traces d'azote oxydé, tandis que, dans les échantillons, remués tous les sept jours, il y avait environ 1,5 millig d'azote oxydé.

Dans la série II qui contenait les mêmes proportions de nitrates et de nitrites que la série C, il y a eu aussi une perte d'azote oxydé ; toutefois la disparition de nitrates n'a pas été aussi complète que dans l'autre cas. On ne peut guère attribuer la différence au sulfate d'ammoniaque ou au phosphate acide de potasse, car il ne semble pas y avoir corrélation entre les quantités d'azote nitrique trouvé et les différentes proportions des substances employées.

Quelle que soit la valeur des résultats obtenus dans les quatres séries dont nous venons de parler, elles n'ont certainement pas réussi en ce qui concerne la production de nitrates.

Il est difficile de décider si la perte en nitrates doit être attribuée à une aération insuffisante ou à la variation continuelle des conditions d'humidité. Il reste certain toutefois, qu'il serait nécessaire d'avoir recours à une autre méthode pour assurer la nitrification.

Un certain nombre de chimistes ont recueilli d'intéressants renseignements sur ce sujet en maintenant leurs terres d'expérience dans une atmosphère saturée d'humidité. On a décidé, en conséquence d'étudier la nitrification sur 100 grammes de terre introduits dans des flacons d'Erlenmeyer de 750 centimètres cubes.

Flacons. — Dans la première série, on a prélevé et pesé 100 grammes de sable calcaire qu'on a introduits dans chacun des flacons 1 — 10. L'ordre d'expérience a été le suivant :

Flacons	Sulfate d'ammoniaque Milligrammes	Eau Centimètres cubes	Extrait de terre Centimètres cubes
1	100	8	1
2	100	8	1
3	100	9	1
4	100	9	1
5	100	10	1
6	100	10	1
7	100	11	1
8	100	11	1
9	100	12	1
10	100	12	1

L'extrait a été obtenu en agitant une certaine quantité de terre de serre riche, où la nitrification était très active, avec de l'eau distillée.

Comme on le verra d'après le tableau ci-dessus, l'expérience a été faite en double et, dans chaque série, les conditions ont été les mêmes, à l'exception de la proportion d'humidité. Celle-ci variait entre 8 centimètres cubes pour les n°s 1 et 2 à 12 centimètres cubes pour les n°s 9 et 10.

L'expérience a été commencée le 13 février et a pris fin le 11 avril ; on a alors analysé le contenu de tous les flacons excepté celui du flacon n° 1. Celui-ci a été analysé le 5 mars afin de déterminer si la nitrification se produisait. Pendant les expériences, les vases ont été tenus dans l'obscurité et hermétiquement bouchés, de sorte qu'il n'a pu se produire de perte d'eau.

Les nitrites et les nitrates ont été déterminés par les méthodes colorimétriques avec les résultats suivants :

	Numéros	Azote nitrique Milligrammes	Azote nitreux Milligrammes
5 Mars	1	1,37	0,0025
11 Avril	2	20,00	0,0124
11 »	3	18,91	0,9100
11 »	4	18,82	0,4000
11 »	5	18,82	0,0258
11 »	6	14,27	4,5710
11 »	7	15,87	0,0930
11 »	8	16,65	0,1600
11 »	9	19,80	0,0151
11 »	10	19,95	0,0121

L'analyse de la terre avant la nitrification a montré que celle-ci renfermait 0,017 % d'azote total, 0,00083 % d'azote nitrique et 0,00003 % d'azote nitreux. Les 100 grammes de terre renfermaient donc, au début de l'expérience, 17 milligrammes d'azote total (en majeure partie dans des débris fossiles et inutilisables pour la nitrification immédiate) 0,83 millig. d'azote nitrique et 0,03 millig. d'azote nitreux.

On a ajouté à cette quantité 100 milligrammes de sulfate d'ammoniaque, renfermant 21,21 millig. d'azote ammoniacal.

Il semble donc que, pratiquement, tout l'azote ammoniacal a été nitrifié et que, dans les limites indiquées, les différentes proportions d'eau n'ont que peu influencé la nitrification.

Ainsi du 13 février au 5 mars 1,37 millig. à 0,83 millig. de nitrate, seulement se sont formés ; tandis que du 5 mars au 11 avril (trente-six jours seulement) plus de 18,5 millig. d'azote ammoniacal ont été oxydés. De plus les proportions, relativement élevées d'azote nitreux dans certains cas, montrent que la nitrification était encore incomplète ou que les nitrates déjà formés subissaient une nouvelle réduction. On remarquera que dans le n° 6, où la proportion d'azote de nitrate était plus faible, la proportion d'azote de nitrite était plus grande, soit 4,57 millig., proportion beaucoup plus élevée que d'ordinaire.

Le 30 avril, on a analysé au point de vue des nitrates les eaux d'épuisement de cette série qui avaient été conservées dans des flacons bouchés, en prenant comme précédemment 100 centimètres cubes pour chaque détermination. Dans ce cas les déterminations ont été faites en double.

Voici les résultats obtenus :

Numéros	Déterminations doubles		Moyenne
	Milligrammes	Milligrammes	Milligrammes
1	16,80	16,65	16,72
2	18,35	18,72	18,53
3	16,15	16,10	16,12
4	18,52	18,32	18,42
5	12,12	12,25	12,18
6	17,42	17,20	17,31
7	17,30	16,90	17,10
8	15,47	15,62	15,54
9	13,16	13,40	13,28

Le liquide des flacons bouchés est resté clair, cependant, il est bien évident qu'il y a eu réduction de nitrates entre le 11 et le 30 avril, car, dans tous les cas sauf deux (7 et 8) la seconde analyse a montré moins de nitrates que la première.

Pour les n°s 9 et 10 l'écart a été considérable, et léger pour le n° 5.

Dans la série II, on a eu en vue d'étudier l'effet du chlorure de sodium sur la nitrification. 100 gr. de terre marneuse provenant de la ferme du collège et d'une teneur de 201 milligrammes en azote total et 4 milligrammes en azote nitrique ont été introduits dans chacun des vases.

Ceux-ci ont été gardés dans l'obscurité, hermétiquement bouchés, du 14 février jusqu'au 16 avril.

Le flacon n° 11 s'est brisé, au début de l'expérience, et la nitrification s'y est arrêtée dès que la terre est devenue sèche. Voici le tableau de l'expérience.

Flacons	Sulfate d'ammoniaque Milligrammes	Eau Centimètres cubes	Extrait de terre Centimètres cubes	Chlorure de sodium Milligrammes
19	50	11	1	—
20	50	11	1	—
21	50	11	1	10
22	50	11	1	10
23	50	11	1	50
24	50	11	1	50
25	50	11	1	100
26	50	11	1	100

On avait aussi ajouté dans chaque flacon un demi gramme de carbonate de chaux. L'analyse faite le 16 avril a donné les résultats suivants :

	Nitrate Milligrammes	Nitrite Milligrammes		Nitrate Milligrammes	Nitrite Milligrammes
19	27,77	0,0154	23	23,88	0,015
20	27,82	0,030	24	23,80	0,022
21	25,97	0,014	25	22,72	0,030
22	25,65	0,015	11	10,67	0,020

Ainsi qu'il a été dit plus haut, le flacon n° 11 n'était pas dans les conditions de l'expérience, car il avait perdu son humidité longtemps avant que l'expérience fût terminée.

Autrement les résultats sont uniformes, et, quoiqu'il y ait une diminution marquée dans la proportion de nitrates produit, lorsqu'augmente la proportion de sel, les différences ne sont pas très grandes, et l'expérience permet de conclure que si les quantités de sel supérieures à 0,1 %, soit 3500 livres par acre, retardent la nitrification, elles ne l'arrêtent pas entièrement.

Dans la série III, on s'est proposé d'étudier l'influence des sels ferreux sur la nitrifications ces sels se produisant en quantités considérables dans les terres basses. On a choisi à cet effet le sulfate ferreux. Comme dans la série II, 100 grammes de terre marneuse ont été employés, et, en plus des substances mentionnées dans le tableau ci-dessous, on a ajouté aussi à chaque flacon 0,5 gr. de carbonate de chaux afin de fournir une quantité de base disponible suffisante pour neutraliser l'acide libre formé. Voir le schéma de l'expérience :

Flacons	Sulfate d'ammoniaque Milligrammes	Eau Centimètres cubes	Extrait de terre Centimètres cubes	Sulfate ferreux Milligrammes
12	50	11	1	—
13	50	11	1	10
14	50	11	1	10
15	50	11	1	50
16	50	11	1	50
17	50	11	1	100
18	50	11	1	100

Les expériences ont commencé le 14 février et ont pris fin le 14 avril. Les conditions ont été les mêmes que pour la série II. On a trouvé le flacon n° 16 fortement étoilé le 27 février ; il a été en conséquence analysé ce jour-là. Le 14 avril, on a relevé les proportions suivantes d'azote nitrique et d'azote nitreux.

Numéros	Nitrate Milligrammes	Nitrite Milligrammes	Numéros	Nitrate Milligrammes	Nitrite Milligrammes
12	28,62	0,012	16 (1)	5,00	—
13	33,32	0,020	17	25,00	0,023
14	33,32	0,015	18	25,00	0,024
15	25,00	0,045			

(1) Analysé le 27 février.

Les sels ferreux ne paraissent pas avoir eu beaucoup d'influence sur la nitrification, quoique les quantités les plus fortes semblent l'avoir retardée un peu. Dans le cas du n° 16, la nitrification a été à peine sensible pendant les treize jours qui se sont écoulés entre le 14 et le 27 février, ce qui démontre de nouveau le fait que la période d'incubation dure quelque temps.

Le 6 mai, les nitrates ont été redéterminés dans la série II et on a trouvé les proportions suivantes d'azote de nitrate :

Flacons Numéros	Doubles déterminations		Moyenne Milligrammes
	Milligrammes	Milligrammes	
12	27,55	27,82	27,68
13	28,92	29,07	28,99
14	34,45	34,50	34,42
15	29,17	29,22	29,19
16	—	—	—
17	30,87	31,30	31,08
18	34,17	34,01	34,09

La tendance générale dans ce cas semble avoir été un gain en azote nitrique, et, en réalité, les proportions du sulfate ferreux employé n'ont pas eu le pouvoir d'arrêter la nitrification.

Dans la série V, on a comparé des quantités équivalentes de carbonate de chaux et de sulfate de chaux au point de vue de leur influence sur la nitrification.

La marche de l'expérience a été la suivante :

Flacons	Eau Centimètres cubes	Extrait de terre Centimètres cubes	Sulfate d'ammoniaque Milligrammes	Carbonate de chaux Grammes
28	13	1	100	0,5
29	13	1	100	0,5
36	13	1	100	1,0
37	13	1	100	1,0
38	13	1	100	2,0
39	13	1	100	2,0
				Sulfate de chaux
40	13	1	100	0,7555
41	13	1	100	0,7555
42	13	1	100	1,511
43	13	1	100	1,511
44	13	1	100	2,2665
45	13	1	100	2,2665

L'expérience a duré du 20 février au 20 avril et dans les mêmes conditions que pour les autres séries. On a voulu comparer les flacons n°s 28 et 29 avec les flacons de cette série, les conditions étant les mêmes.

Voici les résultats obtenus en azote de nitrite et de nitrate :

Flacons	Nitrate Doubles déterminations		Moyenne Milligrammes	Nitrite Milligrammes
	Milligrammes	Milligrammes		
28	32,77	—	32,77	0,035
29	38,81	—	38,81	0,033
36	27,60	27,92	27,76	0,054
37	42,05	41,72	41,88	0,038
38	31,55	32,09	31,81	0,049
39	20,27	19,90	20,08	0,039
40	19,30	19,55	19,42	0,049
41	18,72	18,72	18,72	0,036
42	16,82	16,82	16,82	0,024
43	19,52	19,98	19,75	0,035
44	20,62	20,35	20,48	0,040
45	18,52	18,22	18,37	0,036

Lorsqu'on a employé des proportions équivalentes de gypse, la nitrification a été, d'une manière générale, assez uniforme et moins sensible que dans les flacons où l'on avait mis du carbonate de chaux.

La concordance entre les résultats n'a pas été toutefois aussi grande qu'il était permis de l'espérer.

Ainsi par exemple, on n'a trouvé que 27,76 millig. d'azote nitrique dans le flacon n° 36, tandis que, dans le flacon n° 37, traité exactement de la même manière, on en a trouvé 41,88 millig. Il est difficile de décider avec certitude à quelle cause est due la différence, quoique des différences aussi frappantes

et à ce qu'il semble inexpliquées, se produisent lorsqu'on a affaire aux micro-organismes. Le 2 mai, on a de nouveau analysé les flacons n°s 37 et 38 au point de vue des nitrates et obtenu les résultats suivants :

Flacons	Déterminations doubles		Moyenne
	Milligrammes	Milligrammes	Milligrammes
37	48,07	47,65	47,86
38	36,98	37,04	37,01

Dans le flacon n° 37, l'augmentation a été de presque 6 milligrammes (47.86 au lieu de 41,88) ; dans le flacon n° 38, le gain a été de plus de 5 milligrammes pour l'azote nitrique (37,01 au lieu de 31,81).

Dans la série VI, on s'était proposé d'étudier l'effet de grandes quantités de matières organiques sur la nitrification. On a employé dans ce but la farine de graine de lin renfermant, suivant l'analyse faite par la méthode Kjeldahl, 4,51 °/₀ d'azote. Voici l'ordre de l'expérience.

Flacons	Eau Centimètres cubes	Extrait de terre Carbonate de chaux	Carbonate de chaux Grammes	Farine de lin Grammes
26	13	1	0,5	—
27	13	1	0,5	—
46	13	1	0,5	0,5
47	13	1	0,5	0,5
48	13	1	0,5	0,5
49	13	1	0,5	0,5
50	13	1	0,5	0,5
51	13	1	0,5	0,5

Les flacons n°s 26 et 27 ayant été traités dans les mêmes conditions que les flacons de la série VI, on les a introduits également dans cette série à titre d'essais à blanc.

Ainsi qu'on l'a dit déjà, ils s'étaient d'ailleurs brisés au début de l'expérience. L'expérience en question a duré du 20 février au 21 avril. Les analyses faites pour déterminer la teneur en azote nitrique et nitreux ont donné

Flacons	Nitrate. Double détermination		Moyenne Milligrammes	Nitrite Milligrammes
	Milligrammes	Milligrammes		
46	31,42	32,55	31,83	0,046
47	29,52	29,44	29,48	0,053
48	38.57	39,17	38,87	0,051
49	33,70	33,94	33,82	0,071
50	—	—	0,14	0,010
51	—	—	0,0013	0,002

Il semble qu'il se soit formé plus de nitrate lorsqu'il y avait 1 °/₀ de matières organiques que lorsqu'il n'y en avait que 0,3 °/₀.

D'autre part, on n'a trouvé que des traces de nitrates à la fin de l'expérience dans les flacons n°s 50 et 51 où l'on avait employé 3 °/₀ de matières organiques.

ACADÉMIE DES SCIENCES

Séance du 18 août. — Résistance à la traction du béton armé. Note de M. Considère.

Le béton armé soumis à un allongement se comporte comme s'il n'était pas armé tant que l'allongement et la tension ne dépassent pas les limites que le béton non armé peut supporter sans rupture dans la traction simple. Quand ces limites sont dépassées, le béton armé se différencie absolument de celui qui ne l'est pas. Il supporte, sans rupture, des allongements qui, dans du mortier conservé sous l'eau, ont atteint 2 millimètres par mètre et qui ont été de 0,50 mm. à 1,20 mm. dans le béton conservé à l'air. Quand le béton armé prend des allongements supérieurs à l'allongement élastique du béton non armé, sa tension reste sensiblement constante et égale à la résistance du béton non armé. Par suite, son coefficient d'élasticité est nul.

La loi de déformation est toute différente dans les déchargements et les rechargements qui se succèdent avec la même charge maximum.

La nouvelle courbe de déformation peut, pratiquement, être confondue avec une ligne droite dont l'inclinaison sur l'horizontale diminue quand l'allongement augmente. Cette inclinaison est le coefficient d'élasticité nouveau qui, par suite, est diminué d'autant plus que l'allongement a été plus grand.

Quand on répète indéfiniment l'application à une pièce armée et la suppression d'une traction déterminée, l'allongement augmente avec une vitesse décroissante qui tend vers zéro, et la part que le béton prend dans la résistance totale diminue pendant que celle du métal augmente. Finalement, la tension fournie par le béton tombe aux environs de sa valeur primitive. Si, après que la tension du béton a été réduite par l'effet des répétitions, on augmente la charge de 30 % au moins, la tension que produit le béton reprend sa valeur primitive.

Le coefficient d'élasticité que possède, pour résister à la compression, le béton qui a subi de grands allongements, est diminué, mais dans une proportion infiniment moindre que le coefficient d'élasticité de tension. La diminution a été de moitié pour un prisme soumis à des allongements quatre à six fois plus grands que ceux qui se produisent dans les constructions.

Les phénomènes qu'on observe dans la déformation du béton armé sont donc la conséquence de propriétés moléculaires, et notamment de l'altération de l'élasticité.

— Sur les travaux de cette année, à l'Observatoire du sommet du Mont-Blanc. Note de M. Janssen.

— M. le Ministre de l'instruction publique informe l'Académie que la première conférence sismologique internationale, réunie à Strasbourg du 10 au 13 avril 1901, a émis un vœu en faveur de la création d'une Union internationale sismologique, il demande à l'Académie de lui faire connaitre son avis sur la suite qu'il conviendrait de donner à ce vœu.

— Sur l'assemblage de deux corps. Note de M. G. Kœnigs.

— Sur quelques nouveaux composés organiques d'addition. Note de M. Lemoult.

Lorsqu'on fait réagir, par exemple, le 1.2 4 chlorobinitrobenzol, d'une part, et les dérivés diamidés substitués du diphénylméthane, comme le tétraméthyldiamidodiphénylméthane, d'autre part, cette réaction, n'a pas donné des dérivés leuco du triphénylméthane et, par suite, des matières colorantes vertes, bleues ou violettes, mais elle a conduit à l'obtention de quelques composés d'addition bien cristallisés. Le corps obtenu cristallise en aiguilles fusibles à 72° et qui se dédoublent en leurs éléments primitifs par l'eau acidulée, l'aniline et même le benzène produisent cette dissociation, avec l'aniline il y a formation de 2.4-dinitrodiphénylamine et d'un dérivé méthanique. On peut généraliser cette préparation en remplaçant les dérivés chlorés polynitrés par les composés hydroxylés correspondants ; dinitrophénol 1.2.4 et acide picrique et par un dérivé amidé, la picramide.

— Recherches expérimentales sur la conservation du potentiel musculaire dans une atmosphère d'anhydride carbonique. Note de M. Lhotak de Lhota.

1° L'anhydride carbonique accélère la fatigue du muscle par arrêt de dégagement d'énergie ; 2° Par suite de cet arrêt, le muscle ne peut pas s'épuiser ; il y reste la provision d'énergie qui peut être dégagée après éloignement de l'anhydride carbonique ; 3° L'anhydride carbonique constitue un facteur favorable à la conservation de la puissance musculaire.

— Etude comparée des liquides organiques de la sacculine et du crabe. Note de MM. Louis Bruntz et Jean Gautrelet.

L'analyse chimique indique le même degré de salinité chez le crabe et la sacculine. L'acidité seule est plus grande chez la sacculine.

— Sur quelques pollens fossiles ; prothalles mâles ; tubes polliniques, etc., du terrain houiller. Note de M. B. Renault.

— De l'influence de l'écrémage sur la répartition des principaux éléments constitutifs du lait. Note de MM. Bordas et Sig de Raczkowski.

L'écrémage enlève au lait les deux tiers de sa lécithine, en écrémant à 30 ou 40 % on enlève de 20 à 30 % de lécithine. Cette dernière constatation suffit à expliquer les chiffres si élevés de décès par troubles gastro-intestinaux, que l'on constate dans les villes dont les municipalités ont toléré la mise en vente de laits écrémés. Elle permet, en outre, d'expliquer le mécanisme des accidents signalés par différents médecins chez les enfants en bas-âge nourris exclusivement de lait stérilisé,

— Sur la géographie physique de la Yaïla occidentale (Crimée). Note de M. Daniloff.

— M. André Poey adresse une note sur l'électrolyse des sels métalliques séjournant dans les tissus.

— M. Léon Silhol adresse un travail portant pour titre : « Déviation de la pesanteur sensible avec l'altitude seule.

Séance du 25 août. — Variations solaires et météorologiques à courte période. Note de Sir Norman Lockyer et William Lockyer.

On sait que dans l'Inde, les basses pressions dominent en été (avril à septembre) et les hautes pressions en hiver (octobre à mars). Ces dernières présentent des variations très remarquables et bien définies, avec un maximum qui revient en moyenne tous les trois ans et demi, maximum suivi, dans les six mois qui viennent ensuite, par des pressions moins basses que de coutume. Donc tous les trois ans et demi environ, la haute pression s'élève et la basse pression est moins basse. L'hypothèse d'une origine extra-terrestre de ces variations à courte période semble prouvée, parce que si l'on compare les données résultant de l'observation des poussées protubérantielles coïncidant avec les variations de latitude que les taches présentent tous les trois ans et demi environ, avec les pressions terrestres, on constate que les variations de la pression et la variation de l'activité solaire dans la période de onze ans agit sur la pression et sur la circulation de notre atmosphère et nous affecte, par conséquent, météorologiquement.

En outre, les époques de la perturbation protubérantielle maxima dans les latitudes élevées diffèrent grandement des époques près de l'équateur. Ces dernières sont associées de près aux époques du maximum de fréquence des taches ; les premières, aussi bien au nord qu'au sud, se produisent à des temps intermédiaires.

— La relation entre la protubérance solaire et le magnétisme terrestre. Note de Sir Norman Lockyer.

1° Les époques des orages classés *great* par Ellis, et de la plus grande activité chromosphérique *près des pôles* du soleil sont identiques ; 2° La courbe générale d'activité magnétique terrestre est à peu près la même que celle des protubérances observées « près de l'équateur solaire ».

— Etude théorique de la résistance à la compression du béton fretté. Note de M. Considère.

Des expériences ont prouvé que du béton fretté au moyen de fils ou de barres d'acier enroulés en spires hélicoïdales dans les membrures comprimées à la distance de leur surface qui serait nécessaire pour les protéger contre la rouille, ont prouvé que le métal ainsi employé produit un effet utile sensiblement double de celui que donnent les armatures transversales rectilignes.

— M. le Secrétaire perpétuel signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance, l' « Atlas bathymétrique et lithologique des Côtes de France », par M. J. Thoulet.

— Sur les procédés de concentration de liquides alimentaires et particulièrement du vin. Note de M. Garrigou.

Les résultats obtenus avec les appareils des années 1900 sont les suivants : 1° Départ du bouquet vers 30° (dans le vide) avec de l'alcool éthylique ; 2° Départ de l'alcool éthylique presque pur vers 35° environ ; 3° Arrivée de petites quantités d'alcools supérieurs, avec l'alcool éthylique, vers 40° ; 4° Alcools supérieurs, avec mauvais goût ; 5° Produits nauséeux ; 6° Eau (elle accompagne, en plus ou moins grande quantité les produits précédents ; elle arrive avec un goût légèrement vineux et elle est acide ; abandonnée à l'air, elle permet le développement de produits organisés ; 7° Acide acétique (il en passe de petites quantités avec tous les produits de la distillation) ; 8° Il reste dans l'appareil évaporateur une vinasse d'un beau brillant, d'un rouge vineux remarquablement vif et beau par son intensité, absolument pasteurisée, complètement dépourvue de goût surtout si l'opération a été bien conduite.

— De la traite mécanique dans l'industrie laitière. Note de MM. Bordas et de Raczkowski.

Il faut que tous les accessoires (tuyaux, robinets, etc.), composant les appareils puissent se nettoyer et se stériliser facilement pour que l'opération de la traite mécanique fournisse des résultats satisfaisants. Sans cette condition expresse, on risque d'obtenir un lait privé, il est vrai, de germes pathogènes introduits accidentellement, soit par les mains du vacher, soit pour toute autre cause, mais, par contre, abondamment pourvu de ferments lactiques et autres, qui diminuent, dans une forte proportion, la durée de conservation du lait.

— Structure des corps suprarénaux des Plagiostomes. Note de M. E. Grynfeldt.

Séance du 1er septembre. — Sur l'éruption de la Martinique. Note de MM. A. Lacroix, Rollet-de-l'Isle et Giraud.

— Sur les fonctions entières et quasi-entières et les équations différentielles. Note de M. Edm. Maillet.

— Sur les équations différentielles de second ordre à points critiques. Note de M. Liouville.

— Electrolyse de mélanges de sels. Note de M. Anatole Leduc.

Cette note, qui concerne l'électrolyse du nitrate d'argent, se termine par la conclusion suivante : Il n'y a pas lieu de se préoccuper outre mesure des quelques millièmes d'impuretés que peut renfermer l'argent considéré comme pur dans le commerce, lorsqu'elles sont constituées par des métaux inférieurs à l'argent dans la classification de Dumas. La présence des métaux supérieurs serait plus fâcheuse. Mais leur proportion n'est jamais très élevée, et leurs équivalents électro-chimiques ne diffèrent généralement pas beaucoup de celui de l'argent ; enfin, ces métaux seront éliminés du bain dès les premières opérations où ils seront employés.

— Classement des accords binaires. Consonnances et dissonnances spécifiques. Note de M. A. Guillemin.

— Action des ferments solubles et de la levure haute sur le gentiobiose. Remarques sur la constitution du gentianose. Note de MM. Bourquelot et Hérissey.

Envisagés au point de vue de la constitution du gentianose, les faits exposés démontrent que le gentianose, pour être hydrolysé complètement, doit être soumis à l'action de plusieurs ferments. On n'a connu pendant longtemps que deux polysaccharides attaqués par l'invertine : le saccharose et le raffinose. Le gentianose en constituait un troisième et récemment M. Tanret en a signalé un quatrième, le manneotétrose. Dans les quatre cas, 1 molécule de lévulose est décrochée. Le phénomène prend ainsi une allure générale et il semble que l'on puisse le définir ainsi : « Seuls, les polysaccharides renfermant 1 molécule de lévulose, reliée à 1 molécule de glucose de la même façon que dans le saccharose, sont attaqués par l'invertine et cela avec décrochement de lévulose. »

Pour hydrolyser complètement le gentianose et cette conséquence paraît devoir s'étendre aux polysaccharides, plusieurs ferments sont nécessaires. Ici, pour un corps composé de 3 molécules, il en faut deux, l'invertine et l'émulsine, ou tout au moins un ferment contenu dans l'émulsine des amandes. Ce n'est pas tout, l'expérience montre que les actions fermentaires ne sont pas simultanées, celle de l'invertine devant précéder celle de l'émulsine, cette dernière hydrolysant le biose et étant sans action sur le triose.

— Sur l'action protéolytique des venins. Note de M. Launoy.

1° Si l'on fait agir à des températures de 37-40 ou 43°, sur des substances albuminoïdes dissoutes, des solutions de venin de cobra ou des extraits de glande venimeuse de vipère et de parotide de couleuvre, le venin désintègre la molécule albuminoïde, de telle sorte que celle-ci reste soluble après adddition d'aldéhyde formique et dessiccation à 105° ou n'est plus précipitable par l'acide acétique.

2° Cette désintégration est favorisée par une faible alcalinité du milieu (neutre à la phénolphtaléine), elle donne lieu à des albumoses à réaction biurétique, précipitées par l'acide nitrique, le chlorure de sodium et le sulfate d'ammoniaque. L'hydrolyse n'atteint jamais le terme peptone.

3° Si l'on fait agir simultanément, sur une substance albuminoïde en solution alcaline, une solution de venin de cobra et une solution de pancréatine active, l'action zymotique faible du venin s'additionne à l'action propre du ferment soluble, sans que celle-ci semble accélérée par la présence du venin.

4° Les venins de vipère (*Vipera aspis*), de Via (*Trachinus draco*), de Scolopendre (*Scolopendra morsitans*), de Guêpe Commune (*Vespa vulgaris*) en solutions thymolées, glycérinées, les venins de cobra et de scorpion (*Buthus Europæus*) en solutions filtrées à la bougie, se montrent dépourvus d'action protéolytique sur les substances albuminoïdes coagulées (ovalbumines, albuminoïdes du sérum) et sur la fibrine.

— Sur la difficulté d'isoler le *Bacterium coli* normal. dans la dysenterie coloniale. Note de M. Lesage.

— Traitement préventif de la clavelée. Sérum anticlaveleux, par M. Bosc.

— Résultats physiques, chimiques et pratiques de la concentration du vin. Note de M. Garrigou.

On reconnaît facilement les falsifications du vin, telles que le vinage, l'addition d'acide tartrique, de plâtre, etc., pendant la concentration.

Le vinage fournit une plus grande quantité d'alcools lourds que le vin pur.

L'acide tartrique ajouté au vin dépose lorsque la concentration dépasse la moitié, et ce dépôt augmente avec la concentration.

L'addition de plâtre se reconnaît par les formations d'un dépôt de sulfate.

Au point de vue pratique, la concentration des vins peut rendre de grands services, car elle facilitera le transport et permettra d'alimenter les pays qui manquent de vin, elle peut être aussi de première utilité pour le voyageur, l'explorateur, le soldat en campagne et le marin en croisière.

NÉCROLOGIE

Robert Hasenclever. (1)

L'Union pour la protection des intérêts de l'industrie chimique allemande vient d'être cruellement éprouvée par la mort du Dr Hasenclever, ingénieur, conseiller de commerce du royaume de Prusse et directeur général de la Fabrique de produits chimiques Rhenania à Aix-la-Chappelle ; cette perte a été également ressentie dans toute l'Allemagne scientifique et industrielle. L'union a perdu dans la personne d'Hasenclever non seulement un de ses fondateurs mais aussi un de ses membres les plus fidèles et les plus dévoués. Comme membre du comité de surveillance, il prit part sans interruption depuis la fondation aux différents travaux de l'union. Il a publié de nombreux articles intéressants et d'un mérite réel ; il s'était fait connaître surtout par des comptes rendus industriels concernant l'industrie de la soude sur laquelle il était d'une grande compétence.

En 1840 s'établissait à Aix la Chapelle, comme pharmacien, le Dr Friederich Wilhelm Hasenclever ; il avait été auparavant commis dans la maison de droguerie J. P. J. Monheim et il avait étudié la chimie à Berlin sous la direction de Mitscherlich et Rose, ce qui lui avait fait acquérir des connaissances en cette science plus développées que celles que possédaient ordinairement les pharmaciens. En s'associant avec le conseiller des mines Braun et un ingénieur belge Godin, le Dr Hasenclever fonda à Stolberg une fabrique de produits chimiques avec l'intention d'utiliser les produits gazeux provenant du grillage des blendes à la fabrication de l'acide sulfurique. La fabrique qui depuis 1852 avait comme raison commerciale Hasenclever et Cie fut mise en actions en 1856 et devint la fabrique de produits chimiques Rhenania (*Chemische Fabrik Rhenania*). Le premier directeur fut Fr. Wilh. Hasenclever, le second son fils Robert Hasenclever qui lui succéda en 1875.

Robert Hasenclever avait fait ses études à l'Ecole technique supérieure de Karlsruhe, il se perfectionna dans l'usine de Georg Egestorff à Hanovre et dans la fabrique de Seibel à Vienne ; en plus de cela il apprit à Holzappel la métallurgie et l'exploitation des mines. Dans la fabrique Rhenania il sût utiliser son sens pratique et son génie inventif dans plusieurs directions. Les fonctions honorifiques lui étaient échues en grand nombre : il était président du Syndicat des fabricants de soude, membre depuis longtemps de la Chambre de commerce d'Aix-la-Chapelle, du Conseil de la direction des Chemins de fer à Cologne et du Comité provincial ; plus tard il devint membre fondateur de l'Association régionale des ingénieurs d'Aix la chapelle, plusieurs fois même président, membre fondateur de l'Association régionale des chimistes d'Aix la Chapelle, association qu'il présida plusieurs fois, pendant de longues années membre également de la Société des Sciences naturelles d'Aix la Chapelle. Il fut également un collaborateur zélé dans les institutions populaires et patriotiques. A ce sujet, par suite de son activité inces-

(1) *Zeits. für. angen. Chemie*, XXV, 14e liv., 341.

sante et productive, il reçut de nombreux témoignages d'estime et de considération. La médaille commémorative de Delbrück de l'union pour le développement de l'industrie lui fut attribuée, ses prédécesseurs étaient en 1885 Werner Siemens et en 1890 Herm. Gruson. Il n'est pas sans intérêt de rapporter ici les paroles par lesquelles le ministre, M. Delbrück accompagna la remise de la médaille.

« C'est la plus jeune et par conséquent la plus aimée des filles de la Technique, l'électrotechnique, que j'honore avec cette médaille. Il y a cinq ans c'était dans la mécanique que j'avais à choisir le lauréat, aujourd'hui c'est au tour de l'industrie chimique de participer à l'honneur. J'ai pensé alors que mon choix ne devait pas se porter sur un homme qui s'était surtout distingué pendant les cinq dernières années mais bien sur un chercheur qui avait rendu des services signalés à la chimie technique depuis un quart de siècle. Par l'utilisation des minerais sulfurés pour la fabrication de l'acide sulfurique, par la production du chlore liquide, par l'activité déployée dans la publication de nombreux articles et aussi par son travail, M. Hasenclever m'a semblé être tout désigné dans ce domaine. C'est grâce à lui que l'on a pu annihiler l'action destructive des gaz acides sur la végétation et éviter un conflit menaçant la technique et les conditions de l'existence. Je crois pouvoir compter sur l'assentiment de tout le monde en décernant cette année la médaille à M. Hasenclever. »

Les directions dans lesquelles se sont exercés les efforts d'Hasenclever sont indiquées dans cette allocution. C'est incontestablement un réel service qu'il a rendu en traitant les gaz du grillage de la blende. Les fours à blende construits par lui à Stolberg en 1869 trouvèrent rapidement un emploi dans les usines du pays et de l'étranger. L'utilisation de gaz jusqu'alors perdus lui donna l'occasion d'étudier l'action nuisible des gaz acides sur la végétation. C'est en 1870 qu'il publia ses recherches dans une brochure « Sur l'action nuisible exercée par les gaz acides sur la végétation ». Son autorité comme expert en cette matière était reconnue.

De nombreuses publications scientifiques montrent quelle était l'activité d'Hasenclever ; la liste suivante en mentionne une partie.

1868. — Sur un procédé pour empêcher les dépôts minéraux dans les chaudières.

1870. — Sur le grillage des minerais sulfurés, avec la description d'un nouveau four à grillage (en collaboration avec Wilhelm Helbig).

1872. — Sur les fours à grillage de Hasenclever et Helbig pour la fabrication de l'acide sulfurique. Sur la concentration de l'acide sulfurique.

1873. — Sur le procédé Deacon pour la préparation du chlore.

1874. — Sur la fabrication de l'acide sulfurique.

1875. — Sur la perte de zinc produite pendant le grillage de la blende.

1876. — Sur une modification des fours à grillage de Hasenclever et Helbig.

1877. — La fabrication de la soude en Allemagne en 1878.

1878. — La fabrication de la soude en Allemagne et l'appareil de Thelens pour concentration.

1879. — Sur l'action nuisible des gaz acides sur la végétation.

1880. — La fabrication de la soude en Allemagne, en 1880.

1881. — Sur les résultats de l'application des nouveaux brevets pour remédier à l'influence nuisible des fumées d'usines.

1885. — Sur l'acide chlorhydrique. La fabrication de la soude en Allemagne et les industries qui s'y rattachent.

1886. — Sur les fours à grillage permettant l'utilisation complète du soufre des minerais sulfurés.

1888. — Sur la situation du procédé Leblanc en concurrence avec la soude à l'ammoniaque.

1888. — Tenue des livres industrielle.

1889. — La fabrication de la soude en 1889.

1891. — La fabrication de la soude en 1890.

1892. — La fabrication de l'acide sulfurique en 1891.

1893. — Sur la situation de la grande industrie chimique en 1893.

1895. — Sur le moyen de remédier aux pertes de gaz par une modification aux fours de grillage.

1895. — Sur l'action nuisible des gaz acides sur la végétation.

1897. — Le développement de la fabrication de la soude et des industries qui s'y rattachent dans les 25 dernières années

1899. — La fabrication de l'acide sulfurique en 1898 ; Etudes sur l'action nuisible des gaz acides sur la végétation.

1901. — Sur les progrès de l'industrie chimique à l'exposition universelle de 1900. Nouveautés dans la fabrication de l'acide azotique (1). Eloge de Friedrich Mohr.

1902. — La situation de la fabrication de la soude en Allemagne en 1902.

Sous la conduite d'un homme aussi instruit et aussi actif, direction qui dura un quart de siècle, il est tout naturel que la fabrique Rhenania ait prospéré.

Le plus grand honneur qui ait été accordé à cet homme plein de mérite a été l'élévation au grade de Docteur ingénieur, *honoris causa*, de l'école technique de Karlsruhe, où il avait fait ses premières études scientifiques. Comme nous l'avons fait remarquer au début Hasenclever a donné une grosse part de sa grande puissance de travail à l'Union pour la protection des intérêts de l'industrie chimique allemande. C'est à Hasenclever que la Société chimique de Berlin avait confié le soin d'inviter les chimistes français à se réunir à Berlin, pour la prochaine session du congrès, lors du congrès de chimie appliquée en 1900.

Une maladie de cœur qui le faisait souffrir depuis quelque temps l'a emporté subitement le 23 juin.

(1) *Mon. Scient.*, 1901, 504.

LE MONITEUR SCIENTIFIQUE-QUESNEVILLE

JOURNAL DES SCIENCES PURES ET APPLIQUÉES

TRAVAUX PUBLIÉS A L'ÉTRANGER

COMPTES RENDUS DES ACADÉMIES ET SOCIÉTÉS SAVANTES

QUARANTE-SIXIÈME ANNÉE

QUATRIÈME SÉRIE. — TOME XVIe — IIe PARTIE

Livraison 731 NOVEMBRE Année 1902

LES MATÉRIAUX DE CONSTRUCTION ARTIFICIELS PIERRES ET VERRE ARMÉ

Par **M. A. Granger.**

Les matières utilisables dans la construction doivent répondre à un certain nombre de conditions principales ; d'une résistance suffisante pour supporter sans rupture les efforts que subissent les différentes parties d'une construction, il faut pourtant que leur dureté n'empêche pas de les tailler à la forme voulue ; de plus l'action des intempéries ne doit pas amener leur délitement.

Certaines roches naturelles telles que les calcaires, les grès, les granits, les porphyres, par exemple, satisfont suffisamment à ces exigences. Il est possible artificiellement de fabriquer des matériaux jouissant des mêmes avantages que les pierres naturelles ; ces matériaux portent alors le nom de « pierres artificielles ».

Les pierres artificielles peuvent être ramenées à un petit nombre de types :

Pierres artificielles obtenues par cuisson. — C'est la brique qui nous fournit l'exemple le plus caractéristique de ce genre de produits.

La matière première est à base de silicate d'aluminium hydraté. Cette substance est plastique, ce qui permet de façonner après addition d'eau. On cuit la brique sèche à une température suffisante pour détruire le silicate hydraté et le transformer en silicate anhydre résistant et ne pouvant plus revenir à l'état plastique par addition d'eau.

A côté de la brique, nous citerons le grès, constitué par une terre cuite à texture vitrifiée. Ici la déshydratation est accompagnée d'une vitrification.

Certaines compositions, donnant des matières comparables aux grès composés, ont été également proposées.

Pierres artificielles non cuites. — Les pierres artificielles non cuites présentent l'avantage d'économiser les frais de cuisson que nécessitent les produits céramiques. Les réactions, qui se produisent dans la fabrication, donnent naissance à des hydrates qui enrobent et maintiennent soudées grain à grain les matières inertes que l'on peut introduire dans la composition.

Le gypse et les ciments sont les plus connus des matériaux destinés à remplacer la pierre naturelle et obtenus par hydratation. A leur suite viennent prendre place diverses compositions qui peuvent prendre naissance facilement, par exemple, le silicate de calcium qui se forme quand on met en présence de la chaux éteinte et de la silice. Nous allons voir qu'un certain nombre de réactions ont été mises à contribution. En résumé, on cherche, dans les pierres artificielles non cuites à obtenir, en traitant un mélange convenable par des procédés simples n'entraînant pas l'intervention d'une température élevée, des composés indestructibles sous l'action des intempéries et agrégés ensemble de manière à former un tout solide.

On a aussi employé d'autres matériaux que les précédents : le liège, le papier mâché, la sciure de bois, par exemple, peuvent servir de base à certaines fabrications.

Pierres artificielles vitreuses — Le verre peut servir à la confection de certaines parties d'un édifice. A l'état de verre armé son emploi se développe considérablement. Le mélange destiné à former le verre est amené, sous l'action de la chaleur, à l'état vitreux. On introduit alors dans la masse un treillis métallique, comme nous le verrons plus loin.

Nous n'avons pas l'intention d'examiner toutes les compositions proposées et employées comme succédanés de la pierre naturelle. Nous restreindrons notre étude aux procédés que nous croyons

les moins familiers aux lecteurs et nous nous bornerons à examiner spécialement les pierres artificielles obtenues par voie chimique et le verre armé. Nous dirons aussi quelques mots des matériaux à base de substances organiques.

I. — Pierres artificielles obtenues par l'intervention de la chaleur (produits céramiques et vitreux.)

La terre cuite est employée comme succédané de la pierre depuis la plus haute antiquité. Nous ne referons pas ici l'exposé de sa fabrication et nous prierons le lecteur de se reporter à un article précédent dans lequel il trouvera un aperçu de cette industrie [1].

Le grès, sauf en ce qui concerne le carrelage, n'a encore fait que de rares apparitions dans la construction. En 1900 on a pu voir quelques spécimens intéressants. M. Bigot, de son côté, a essayé de tirer parti du grès dans la construction des maisons privées ; l'emploi en est encore restreint. Le pavage en grès est au contraire très répandu. Le procédé qui donne les meilleurs résultats pour la confection des carreaux est le pressage à sec. Au lieu de travailler une pâte plastique, et par conséquent humide, on opère sur une composition réduite à l'état de poudre impalpable et ne renfermant plus que quelques centièmes d'eau. La poudre est introduite dans un moule et soumise à une pression qui peut atteindre 20 000 kilogrammes par décimètre carrés. On fait maintenant très couramment des carreaux en plusieurs teintes.

Voici un mode de fabrication que l'on peut placer à la suite des procédés de la céramique. On fait un mélange de silice, kaolin, verre, fluorine et plâtre et l'on cuit [2].

Pour imiter le granit et le marbre George et Wernaer ont breveté un processus dont nous allons dire quelques mots [3]. On sait que certains silicates peuvent, à haute température, devenir amorphes ; additionnés d'un sable argileux ou d'une petite quantité d'une matière réfractaire ils restent fusibles à haute température. (Les silicates auxquels on fait allusion ici sont les laitiers, les scories, les débris de pierres et de roches). A 5 parties de scories pulvérisées on mêle 15 parties de sable argileux, puis 1 partie de débris soit de marbre, soit de granit ou d'une autre roche silicatée. On ajoute ensuite 1 partie de terre d'infusoires et 3 à 6 % de fluorure de calcium.

Dans cette composition on peut aussi introduire 3 à 6 % de silex. Une fois le tout bien mélangé et finement pulvérisé, on fond au creuset. On prépare de même une masse colorée et on verse les deux matières fondues dans un moule. Comme la masse colorée est plus fusible que la précédente, les deux masses ne se mêlent pas complètement ; il en résulte une matière d'un aspect tout spécial.

Formant le passage des produits céramiques aux produits vitreux nous trouvons la pierre de verre. La pierre de verre de M. Garchey est en somme une variété de la porcelaine de Réaumur. Le groisil, ou débris de verre, chauffé se dévitrifie, on le presse pendant qu'il est encore pâteux. La masse ressemble à du granit, elle est dure et résistante et se moule aisément.

Nous ne nous attarderons pas plus longtemps sur les produits céramiques utilisables dans la construction, mais nous ne quitterons pas le sujet sans traiter avec quelques détails la question du verre armé, devenue depuis peu à l'ordre du jour [4].

Verre armé. — D'après la nomenclature des brévets, c'est un nommé Hyatt de New-York qui paraît avoir eu le premier l'idée d'introduire du fil de fer, sous forme de toile métallique, dans une masse de verre de façon à en faire des feuilles de verre pouvant remplacer les vitres ordinaires. Le procédé rudimentaire proposé par Hyatt ne pouvait donner aucune solution pratique (1855, brevet français 24259).

Une série de brevets se succèdent apportant tous une solution approchée de la question, mais sans résoudre le problème d'une façon pratique. En 1893, M. Léon Appert a imaginé un procédé qui est suivi maintenant dans la fabrication du verre armé. L'inventeur a repris une idée, émise autrefois par Bécoulet et Bellet (1886, brevet français 176942), qui consistait à introduire un réseau métallique entre deux couches de verre laminées successivement. M. Appert a modifié l'idée des deux inventeurs ; il lamine simultanément les deux couches de verre (1892, brevet français 233625). En 1892 M. Shuman, de Philadelphie, avait déjà trouvé une solution pratique. Son brevet donnait la description d'un procédé basé sur l'introduction d'un réseau métallique par enfoncement ou insertion dans une couche de verre encore fluide et malléable, préalablement laminée à l'épaisseur voulue (brevets américains 483020, 483031, 1892 — 510716, 510822, 510823, 1893). C'est M. Frank Shuman qui, le premier, livra du verre armé en quantité notable ; il a fabriqué en 1894 les 30 000 mètres carrés de verre armé formant la couverture de la nouvelle gare de Philadelphie. A ce moment le verre armé fut vendu 13 fr. 50 le mètre carré.

Ces deux procédés, Shuman et Appert, peuvent être considérés comme les types caractérisant

---

(1) *Monit. Scient.* 1900, 656. — (2) *Monit. Scient.* Brevet français 2752451, 72, 1899.

(3) D.R.P. 61264.

(4) Nous empruntons la plupart des détails qui vont suivre à l'article de M. Appert, *Bull. Soc. Enc.* 1902, 745.

les moyens pratiques de fabrication de ce genre de verre imaginés jusqu'ici. Tous les autres procédés brevetés à la suite sont des modifications plus ou moins heureuses de ces deux procédés.

En Allemagne, M. Frédéric Siemens s'est occupé un des premiers en Europe de la fabrication du verre armé. C'est lui qui a fait toutes les installations de verre armé dans les gares et installations industrielles depuis 1892.

En Bohême le verre armé est fabriqué à l'Aktien Gesellschaft für Glasindustrie à Neusattl.

En France la compagnie des manufactures de glace de Saint-Gobain exploite les brevets Appert et la société des glaces et verres spéciaux du nord, à Jeumont, est concessionnaire des licences d'exploitation des procédés Shuman. En dehors de ses trois usines de Saint-Gobain, Chauny et Cirey, la Compagnie de Saint-Gobain fabrique du verre armé dans ses filiales de Mannheim, Stolberg (près Cologne) et Altwasser (Silésie). Dans l'usine de Schalke (Westphalie), avec laquelle elle est syndiquée, on fabrique d'après le procédé Shuman.

Le procédé Appert est encore suivi par la société Pilkington Brothers, à Saint-Helen (Lancashire), par l'Appert Glass C°, à Port Allegany (Pensylvanie).

Les brevets Shuman sont exploités aussi à Charleroi par la société de Charleroi Roux, à Saint-Louis par la Missisipi Glass C°.

Les compagnies américaines Missisipi Glass C° et Appert Glass C° ont formé un trust du verre armé sous le nom de Missisipi Wire Glass C° au capital de 1 500 000 dollars, qui s'est rendu acquéreur de vingt-deux brevets. Cette combinaison a permis la surveillance des brevets ; elle a amené la centralisation de la fabrication dans deux des usines associées, déjà citées : à Saint-Louis et à Port-Allegany.

Les propriétés nouvelles et primordiales que procure au verre la soudure intime ou l'alliage avec le réseau métallique qui lui est incorporé sont la cohésion et la ténacité. Si l'on vient à casser un morceau de ce verre, les fragments qui se sont formés restent jointifs et adhérents les uns aux autres et ce n'est qu'en coupant isolement chacun des fils du réseau mis à découvert par l'ouverture de la coupure ou de la fêlure avec un outil approprié, ou encore en fatiguant les fils par un mouvement d'exhaussement et d'abaissement alternatif, qu'on parvient à les séparer ; encore cette opération exige-t-elle le concours d'une personne exercée.

Il résulte de ce fait que la rupture d'une feuille de verre armé ne sera pas accompagnée de la projection ou de la chute de ses débris. Cette cohésion procure au verre ainsi fait des avantages considérables. La résistance moyenne du verre laminé ordinaire étant de 210 à 215 kilogrammes par centimètre carré, cette résistance peut être doublée et même triplée avec le verre armé. Cette propriété précieuse donne une sécurité en cas de surcharge additionnelle. En outre, la résistance à l'échauffement est très appréciable ; bien qu'à 70° il se produise des fissures dans le verre, comme les morceaux restent unis sans solution de continuité, il en résulte que le verre armé devient très important à considérer au point de vue des incendies. Alors que le verre en feuille se brise au contact des flammes, le verre armé reste en place et n'offre pas de passage. Cette dernière propriété est très à considérer, du reste les compagnies d'assurances américaines ont été les premières à constater les avantages du verre armé ; depuis 1901 elles ont décidé de faire intervenir dans leurs contrats l'obligation d'employer le verre armé dans les constructions neuves, sous certaines conditions, faisant bénéficier les propriétaires et les constructeurs qui en font l'emploi dans les constructions déjà existantes d'une réduction de 10 % de leur prime d'assurance.

La tenacité que le verre a acquise offre une autre garantie au point de vue des tentatives d'effraction, le verre ne peut être coupé par aucun des moyens ordinaires.

Le verre armé par suite de la présence du réseau est moins transparent que le verre ordinaire, mais comme on a la faculté d'introduire des réseaux à mailles espacées et à fil tenu il est possible d'obtenir des verres encore transparents, ne modifiant pas le passage de la lumière.

Pour obtenir un bon verre armé il est indispensable qu'une liaison intime existe entre le verre et le réseau métallique. L'immersion du réseau dans le verre doit être complète de manière à ce qu'aucune des parties du réseau ne reste à découvert. Enfin une troisième condition importante est à réaliser, il faut que le coefficient de dilatation du verre soit aussi voisin que possible de celui du réseau.

La soudure intime du verre et du réseau ne peut se faire qu'à la condition qu'ils soient portés l'un et l'autre à une température suffisante, qui ne doit pas être inférieure à 1 000°, cette température devant être en principe plutôt supérieure, comme sécurité. Le procédé du laminage est donc le seul qui puisse remplir les conditions de fabrication voulues.

Maintenant il y a lieu de considérer, en dehors de la qualité du verre et du procédé employé pour l'utiliser, la nature du réseau, sa forme et la nature de l'acier qui doit être employé. Seuls le fer et l'acier peuvent être utilisés, on prend généralement un acier doux à faible teneur en carbone. Le fil d'acier, qui constitue le réseau, sera tréfilé de manière à posséder un poli parfait et une certaine élasticité. Les aciers au nickel, qui semblaient pouvoir donner d'excellents ré-

sultats par suite de leur dilatation, n'ont pas paru présenter des avantages suffisants pour en justifier l'emploi.

Leur prix est élevé et ils possèdent la fâcheuse propriété d'absorber des quantités de gaz au moment de leur fabrication. Ces gaz se dégagent au moment de l'introduction du réseau dans le verre fluide et déterminent des bouillonnements qui altèrent la transparence et l'aspect du verre.

La forme et la nature des réseaux employés est très variable suivant les fabricants : en Allemagne, M. Frédéric Siemens a employé le premier un réseau à fil non tordu sous la forme de toile métallique ; la dimension des mailles est de 10 millimètres et le fil a 0,9 mm. de diamètre. A Saint-Gobain on se sert d'une toile métallique analogue formée d'un fil d'acier de 0,6 mm. En Westphalie, à Schalke, on emploie un réseau à mailles tordues de 20 millimètres avec un fil de 0,6 mm. En Angleterre et aux Etats-Unis les réseaux sont à mailles de 25,4 mm. à fil tordu d'acier n° 18 ; le fil d'acier n° 22 sert dans les réseaux à mailles de 19 millimètres.

Le réseau naturellement doit être tendu au moment de son introduction. On l'enroule sur un cylindre d'où il se déroule à mesure de son immersion dans le verre. De grandes précautions sont nécessaires pour maintenir la surface du métal à l'état absolument propre ; la rouille, le contact de la peau et des corps gras sont absolument à éviter.

II. — Pierres artificielles non cuites à base de matières minérales.

A. *Pierres de ciment.* — Le ciment, quoique ayant subi une cuisson, doit être rangé dans cette deuxième catégorie.

La transformation du ciment en matière dure n'est pas due à l'action de la chaleur mais bien à des réactions chimiques qui se produisent sans le concours d'une énergie étrangère. La cuisson du ciment n'a eu pour but que d'amener les matières premières naturelles à un état chimique convenable pour que les réactions qui amènent la prise du ciment puissent prendre naissance.

Les ciments que l'on utilise pour la fabrication des matériaux de construction artificiels sont des ciments hydrauliques. Nous nous contenterons de rappeler que la prise des produits hydrauliques est due à des hydratations. Le *Moniteur scientifique* a déjà publié de nombreux articles sur les ciments, nous sommes en droit de supposer le lecteur familiarisé avec la question.

Soit seul, soit additionné de matières inertes le ciment peut fournir de bons matériaux de construction. Dans ce dernier cas il constitue le béton.

Le ciment est remplacé parfois par des matières capables de se comporter d'une façon analogue : les laitiers de hauts fourneaux par exemple. Le laitier sortant du haut fourneau est précipité dans une grande masse d'eau froide dans laquelle il se granule. Cette granulation est avantageuse, elle donne à la masse d'excellentes qualités de résistance. Le laitier renferme alors environ 30 % d'eau, on le sèche alors et on le broie ensuite.

Comme exemple de pierres artificielles employant le ciment comme agglomérant on peut citer les produits de la *Victoria Stone Company* à Londres qui a exploité le procédé Highton pour fabriquer ses produits. On ajoute à 4 parties de débris de granit 1 partie de ciment Portland, puis suffisamment d'eau pour former une masse pâteuse. La pâte est ensuite moulée et abandonnée quatre jours dans les formes, puis deux jours dans du silicate de soude. Ce silicate est fait en traitant la pierre siliceuse de Farnham par une lessive de soude. Pendant le séjour des pierres dans la solution silicatée il y a absorption de la silice et mise en liberté d'alcali. Une digestion du bain avec la pierre de Farnham lui restitue la silice enlevée et redonne du silicate de soude utilisable pour une nouvelle opération. Les produits de la *Victoria Stone Company* servent à la confection de carreaux, de briques, de marches, etc. La pierre ainsi faite supporte bien l'humidité et la gelée ; à l'épaisseur de 5 centimètres elle supporte 500 kilogrammes par centimètres carrés [1].

Pour les travaux hydrauliques Dumesnil a indiqué la composition suivante ; 50 parties de sable de rivière lavé, 20 parties de sable quartzeux et 30 parties de ciment Portland. Le tout est intimement mélangé et moulé. Après le démoulage on mouille les pièces avec une solution de silicate de soude à 20° B [2].

G. B. Barl et J. A. Douglas ont breveté un mode de fabrication de pierres imperméables à l'eau [2]. Ils mêlent du sable et du ciment à sec et ajoutent éventuellement de l'asbeste et une substance colorante. Le mélange est additionné d'eau et de lait de chaux. On termine par un mélangeage soigné. Comme dans les autres procédés on moule la masse devenue plastique et on passe dans un bain de savon. Après dessiccation on immerge dans un bain d'alun [1].

On a indiqué comme pouvant donner un produit imitant le marbre une composition à base de ciment. Les matières premières de la composition sont du ciment Portland de bonne qualité et des ciments colorés. On mélange à sec, puis on humecte avec de l'eau de manière à ne pas dé-

(1) *Chemiker Zeit.* n° 66, 1884. — (2) *Notiz des deutschen Vereins für Fabrikation von Ziegeln*, 1880, p. 442. — (3) Brevet américain, n° 302646, 1884.

passer la consistance d'une pâte. Une pâte spéciale est préparée pour chaque couleur. Pour obtenir la masse on applique les unes sur les autres différentes couches de pâtes et on bat le bloc ainsi formé.

La composition, suivant les colorations choisies et leur ordre, est formée de zones superposées donnant l'illusion d'un marbre veiné. On coupe alors en tranches que l'on introduit dans des moules. Au bout de 1-2 jours la dureté convenable est atteinte. La masse se taille comme le marbre, on la polit avec l'adjonction de silicate de soude.

B. *Pierres à base de chaux.* — Avec la chaux on peut obtenir diverses sortes de produits suivant les réactions qu'on lui fait subir.

1° Un des plus anciens procédés consiste à mettre en contact de la chaux et du sable siliceux en présence d'eau. La masse est obtenue en mêlant le sable avec un lait de chaux. Le mélange est bien agité, de manière à devenir aussi homogène que possible, et amené à la consistance d'une bouillie épaisse. On forme ensuite un tas que l'on abandonne à lui-même pendant plusieurs jours. Le mélange se parachève et la masse prend une certaine plasticité. Ordinairement à 1 partie de chaux on ajoute 6 parties de sable.

On passe ensuite au façonnage, qui s'effectue à la presse, puis l'on met les briques à sécher. La dessiccation se fait à l'air libre ; le mieux est de placer les briques dans un séchoir abrité. Par un temps sec la masse a déjà une consistance suffisante, au bout de 24 heures, pour qu'on puisse la manier pour la mettre en tas ; après 3 à 4 semaines d'exposition à l'air la dureté a augmenté et cette brique est alors bonne pour la maçonnerie.

La dessiccation peut être accélérée en immergeant les briques, déjà un peu séchées, dans une solution de silicate de sodium étendu. Une solution très étendue suffit ; dans la pratique on peut durcir un mille de briques avec 500 grammes de silicate. Une fois plongée dans la solution la brique devient dure et après quelque temps elle a déjà une dureté comparable à celle du ciment ; en sept à huit jours elle durcit suffisamment pour qu'elle puisse être alors employée dans la construction.

Ces briques sont d'un bon usage et d'un prix peu élevé (1).

Le Dr Michaelis (2) a proposé une variante du procédé précédent, signalé par Bernhardi. A 100 de sable (ou d'une matière siliceuse) on ajoute 10 à 40 % de chaux, baryte ou strontiane hydratées et on moule le mélange, qui doit être parfait, en briques. On soumet alors les briques à l'action de la vapeur d'eau surchauffée, dans un appareil appropriée, à une température variant de 130 à 300°. En quelques heures la masse est entièrement transformée en un hydrosilicate ayant la dureté de la pierre, imperméable à l'air et à l'eau.

Le procédé de Schwarz est basé sur les mêmes principes que le précédent. On introduit le sable dans un tambour mélangeur à ailettes, chauffé par une enveloppe de vapeur. Le sable se dessèche et la vapeur d'eau qu'il dégage est entraînée au moyen d'une pompe, Une fois le sable suffisamment sec on introduit la chaux et l'on brasse. On fait arriver ensuite une quantité déterminée d'eau chaude ou de vapeur. On continue le brassage jusqu'à ce que le mélange ait pris de la cohésion. La masse passe alors dans un silo qui la conduit jusqu'à la presse. On moule alors en briques et on introduit ces briques dans un cylindre où elles sont de nouveau soumises à l'action de la vapeur d'eau (3).

Ces pierres calcaires peuvent être obtenues avec une consommation de chaux plus faible que celle que nous avons indiquée tout à l'heure. Avec des chaux très grasses on peut n'ajouter au sable que 2 à 5 % de chaux. Dans le procédé Olschewsky on prend 91 % de sable et 9 % de chaux.

Ces dernières briques, fabriquées en suivant des procédés analogues aux précédents, ont montré une grande solidité. Des briques prises directement à la sortie de l'étuve de durcissement, sans pouvoir donc prendre le durcissement complémentaire qu'amène l'action de l'air, ont donné une résistance moyenne à la pression de 356 kilogrammes par centimètre carré (4).

On pourra, pour se faire une idée des variantes du procédé proposé dans ces dernières années, jeter un coup d'œil sur les brevets (5).

Dans le procédé Cressy (D.R.P. 20890) on prend comme matière première une silice naturelle ou un silicate, par exemple du sable quartzeux, du quartz pulvérisé ou une roche silicatée ou encore une argile cuite et de la chaux, soit à l'état de chaux vive, soit de chaux éteinte en lait. Les deux matières sont mêlées d'eau de manière à former une bouillie plastique que l'on moule. On place alors les briques à l'air, pendant 8 à 10 jours, pour sécher et, afin d'empêcher l'action dn gaz carbonique, on applique sur la surface des briques une couche d'une solution faible de silicate de sodium.

(1) *Feichtinger, Technologie der Mörtelmaterialien*, 419. — (2) D.R.P., 14195. — (3) *Génie Civil.* 1900. Décembre. — (4) *Die Kalksandsteinfabrication*, 1902. Février. — (5) *Monit. Scient.* Brevets français ; n° 259224, 1898, p. 31 ; n° 292755, p. 52, 1901 ; Brevets allemands n° 117063, p. 159, 1901 ; n° 117352, p. 160, 1901 ; n° 120471, p. 214, 1901 ; n° 122023, p. 282, 1901.

En immergeant les blocs dans un bac renfermant de l'eau chargée de chlorure de calcium on détermine la production d'une couche de silicate, inaltérable par l'humidité, et qui empêche la dissolution de la chaux contenue dans la masse. On peut accélérer le durcissement en élevant vers 95° la température de la solution ; on y arrive facilement en injectant de la vapeur. L'immersion dure de 2 à 6 jours.

En suivant ce dernier mode de façonnage on obtient des pierres d'un bon usage mais qui ne peuvent supporter l'action de la chaleur sans rupture, par suite de la vaporisation de l'eau emprisonnée dans la masse.

MM. Hans Christian Meurer et Friedrich Theophil ont revendiqué dans le brevet allemand 128447 un procédé de protection des briques contre l'humidité et l'acide carbonique. Il consiste à passer sur les pierres façonnées une légère couche d'acide fluorhydrique. On produit ainsi un enduit de fluorure de calcium. MM. Meurer et Bonnemann ont pris en 1901 (Brevet français n° 292717) un brevet analogue (1).

2° On a proposé de faire agir le gaz carbonique sur le mélange employé précédemment. A côté de l'hydrosilicate calcaire il se forme donc du carbonate. On ajoute 0,750 kil. de carbonate de soude à 4 litres de résidus de goudrons, puis on agite. Quand le mélange est devenu homogène, on ajoute 130 litres de chaux et un poids de sable correspondant à 10-20 fois le poids de la chaux employée. On moule alors à la presse en employant une pression d'environ 250 atmosphères.

Les briques, au sortir de la presse, sont abandonnées à l'air quelque temps à une température voisine de 20°. On fait ensuite agir simultanément le gaz carbonique et la vapeur d'eau surchauffée sous une pression de 6 atmosphères (2).

3° Au lieu d'ajouter de la silice à la chaux on peut se contenter de mélanger 1/3 de chaux vive et 2/3 de pierre à chaux pulvérisée. On délaie dans l'eau ce mélange, en ayant soin de lui laisser une certaine consistance. On moule, on sèche et on soumet dans une chaudière à l'action de l'acide carbonique sous pression. Ces pierres sont susceptibles de recevoir un beau poli (3).

L'addition d'argile aux mélanges de sable et de chaux est considérée comme avantageuse (4). La masse est plastique, plus facile à presser et l'on peut économiser un peu de chaux dans la composition du mélange. Un autre avantage à considérer est la plus grande rapidité du durcissement et l'augmentation de solidité de la pierre.

L'argile ne s'introduit pas naturellement à l'état d'argile ; on la prend à l'état de sable argileux, matière suffisamment répandue.

MM. Croizier et Thomine ont donné comme formules :

Chaux	100	100
Sable	700	870
Argile	200	30
	1000	1000

Ces conclusions optimistes en faveur de l'addition d'argile au mélange destiné à composée les pierres calcaires silicatées ont été combattues par M. Schoen (5).

Le plâtre peut aussi servir d'élément agglutinant dans les pierres artificielles ; on peut l'employer seul comme adhésif ou bien lui adjoindre d'autres matières. On trouvera des exemples de son emploi dans les brevets publiés par le *Moniteur* (6).

Le plâtre mêlé avec des oxydes métalliques tels que les oxydes ou hydroxydes de magnésium, aluminium, zinc et des phosphates donne des masses d'aspect porcelanique.

On peut obtenir une matière à surface brillante avec ces substances et voici comment le brevet allemand (D. R. P. 116610) de Carl Raspe décrit le procédé. Le plâtre est gâché, après mélange avec les oxydes, et coulé épais dans les moules. La masse une fois prise est imbibée d'une solution soit d'acide phosphorique, soit d'un phosphate acide. La surface durcit alors notablement.

C. *Pierres artificielles à base de magnésie.* — Sorel a découvert en 1867 que la magnésie calcinée mêlée à une solution de chlorure de magnésium à 10-20° Bé durcissait très vite. Le mélange dégage de la chaleur en même temps qu'il se solidifie ; il se forme dans ces conditions de l'oxychlorure de magnésium. La magnésie doit être employée sous forme lourde et la solution de chlorure doit être concentrée si l'on veut obtenir un produit dur. Le ciment magnésien peut recevoir des additions de sable, il devient alors très propre à la confection des pierres artificielles.

En Amérique, notamment, aux Etats-Unis où les états de Californie, Maryland, Pennsylvanie

(1) *Monit. Scient.* Brevets, n° 292717, p. 52, 1901.
(2) *Thonindustrie Zeitung*, 1901, n° 106, p. 1712.
(3) *Thonindustrie Zeitung*, 1901, n° 111, 1763.
(4) *id*, 1902, n° 68, 905. Meurer.
(5) Schoen, *id*, 1902, n° 80, 1101.
(6) *Monit. Scient.* Brevets français, n° 275251, 72, 1899 ; 287104, 192, 1899 ; 290770, 128, 1900.

sont riches en gisements magnésiens, on a cherché à tirer parti du ciment magnésien pour fabriquer des pierres artificielles (1). L'Union Stone Company qui avait à sa disposition des magnésites renfermant 95 % de carbonate de magnésium, a suivi la marche suivante. Le minéral magnésien est cuit à une température peu élevée peudant 24 heures; une cuisson à température élevée rendrait la matière inemployable pour l'usage que l'on veut en faire. On procède ensuite au broyage et l'on amène la magnésie à l'état de poudre impalpable. La magnésie est mélangée à sec avec le sable, environ 10 % de la quantité de sable. Au mélange on ajoute suffisamment de chlorure de magnésium en solution à 20-30° Bé pour que la masse devienne plastique. On malaxe le tout à la machine de manière à obtenir une masse bien régulière. On moule ensuite en employant la pression, puis on démoule et on abandonne au repos. Après quelques heures la pierre a la dureté voulue pour se laisser manier et au bout d'une semaine on peut l'utiliser pour bâtir. D'après des déterminations faites à Boston aux chantiers la résistance à la pression de ces pierres varie entre 1 000 et 1 500 kilogrammes par centimètre carré.

Cette société a aussi fabriqué des produits à base de ciment magnésien avec addition de silex et émeri, de kaolin, de marbre, de schistes, etc.

La cajalithe, l'albolithe sont des produits à base de ciment magnésien.

On a proposé de mêler au ciment magnésien du phosphate de chaux, des déchets des pierre, etc. (2).

D'après une découverte, que M. Paul Reiche a brevetée en Allemagne sous le n° 131166, on peut obtenir des pierres artificielles solides en partant de ce ciment comme matière première et en le traitant ainsi qu'il suit. La nouveauté du procédé repose sur un point essentiel qui est l'addition au ciment, mêlé à de la magnésie et à des corps inertes, d'une solution de sulfite de sodium.

On broie les ingrédients que l'on doit mêler au ciment de manière à les obtenir gros comme un grain et on ajoute au quart du volume la magnésie en poudre. Ce mélange sec reçoit une addition d'un vingtième de son volume de sulfite de sodium dissous dans l'eau. C'est après l'introduction dans la masse du sulfite de sodium que l'on verse la solution de chlorure de magnésium, 1/3 du volume de la masse. Après malaxage on procède au moulage. Le durcissement est lent, mais le produit obtenu est semblable comme dureté à la pierre naturelle.

Berkel a imaginé un autre mode d'utilisation de la magnésie dans la confection des pierres artificielles (D. R. P. 53952). A de la kiesérite, c'est-à-dire du sulfate de magnésium, en solution dans l'eau on ajoute un mélange d'acide sulfurique et de fluorure de calcium. Dès qu'il se dégage des vapeurs d'acide fluorhydrique on projette dans le mélange de la magnésie calcinée. Il se forme des sulfates de calcium et de magnésium et du fluorure de magnésium. On obtient avec le fluorure de magnésium et la magnésie en excès un ciment magnésien qui devient aussi dur que le ciment à base d'oxychlorure et qui n'a pas l'inconvénient de suinter comme celui-ci. Cet autre ciment magnésien peut s'employer comme le précédent.

Un autre procédé est le suivant : parties égales de quartz et de magnésie calcinée ou un mélange de 2 parties du premier contre une partie du second de ces corps sont réduits à l'état de pâte épaisse après addition de silicate de soude en solution étendue. On sèche les produits et on les enferme dans une chambre métallique où l'on fait d'abord le vide ; on fait suivre cette dernière dessiccation d'un traitement par le gaz carbonique sous pression. La masse est formée d'un mélange de silicate et de carbonate de magnésium très dur et très résistant.

Emploi du silicate de soude. — Le silicate de soude dissous dans l'eau peut, quand on le mélange à certaines substances, fournir des pâtes se solidifiant à l'air et devenant rapidement très dures.

Nous avons eu l'occasion de citer déjà l'emploi du silicate dans quelques compositions. Le *Moniteur* a donné dernièrement des compositions de pierres artificielles dans lesquelles il entre du silicate de soude (3), nous ne les reproduirons pas. C'est surtout à Ransomé que l'on est redevable des premières tentatives faites dans cette voie.

Son premier brevet date de 1861. Il indique que la craie, avec ou sans addition de sable, durcit quand on mélange sa poussière avec une solution de silicate. Dans son second brevet au lieu d'une simple imbibition il revendique une imprégnation complète de la masse. Du sable bien lavé et mélangé de silicate est moulé par pression. On laisse un peu sécher et on introduit alors les pièces dans un bain de chlorure de calcium. Il se produit par double échange du silicate de calcium et du chlorure de sodium. Le silicate formé vient cimenter la masse et lui donner une grande solidité.

Le procédé présente l'inconvénient d'exiger un lavage soigné des objets au sortir du bain de chlorure de calcium. Aussi l'inventeur a-t-il proposé ensuite une modification au procédé. On fait

(1) *Deutsche Industrie Zeitung*. 1877, 396.
(2) *Monit. Scient.* Brevets, n° 255680, 112, 1897 ; n° 258310, 31, 1898 ; n° 292824, 52, 1901.
(3) *Monit. Scient.* 1900, 776.

un mélange de sable, de ciment Portland, de craie et d'une sorte de silice soluble dans la soude. Il s'agit ici d'une matière analogue à celle que nous avons déjà indiquée sous le nom de Farnham Stone. La masse est additionnée de silicate de soude ; elle reste plastique suffisamment longtemps pour se laisser façonner. Elle devient dure et se transforme en une matière pierreuse qui résiste au froid et à la chaleur, supporte l'humidité et devient de plus en plus dure avec le temps.

Les réactions ont lieu dans l'ordre suivant d'après Ransomé : le silicate de soude agit sur la chaux du ciment et perd de la soude en donnant du silicate de chaux. Cette soude attaque à son tour la silice soluble et le silicate se trouve régénéré. Le même cycle peut se continuer tant qu'il reste de la silice soluble.

En employant ce procédé on a obtenu des pierres imitant le marbre ; en prenant un mélange de quartz et d'oxyde de fer on a donné à la masse l'aspect du granit.

Ces procédés ont été le point de départ de nombreuses modifications ; nous nous bornerons à citer celle qu'à brevetée le Dr Meyer (D.R.P. 1851).

Des débris minéraux, du sable réunis par un agglutinant, qui est le silicate de potasse, sont moulés. Voici deux types de compositions.

	Marbre artificiel
Débris de minéraux	280
Calcaire en poudre	140
Feldspath calciné en poudre	3
Carbonate de zinc calciné en poudre	5
Fluorure de calcium en poudre	2
Phosphate de calcium	2
Silicate de potassium	40
	Pierre de construction
Débris de minéraux	4000
Calcaire en poudre	528
Argile calcinée	60
Silicate de sodium	130-150

On sèche les produits moulés en montant progressivement la température à 50°.

III. — Pierres artificielles non cuites à base de matières organiques.

Les corps minéraux ne sont pas seuls utilisables, on a fait également usage de corps tels que la sciure de bois, les débris de papier, etc. pour obtenir des agglomérés utilisables.

Pierres de liège. — La matière première est formée par les débris de liège provenant du travail du liège soit pour la fabrication des bouchons, soit pour tout autre usage.

On commence par réduire la matière en grains de la grosseur d'un pois ou d'un haricot. La poudre grossière ainsi préparée est mêlée à une bouillie claire formée d'argile et de chaux aérienne délayées dans l'eau ; une fois le mélange achevé et les grains bien entourés d'agglutinant, on peut mouler à la presse. La dessiccation qui suit le moulage s'opère entre 120-150°. Une brique ainsi faite est extraordinairement poreuse et légère ; le poids d'une brique (format allemand) n'est que de 600 grammes et son poids spécifique ne dépasse pas 0,3. La résistance moyenne à la pression est de 2,8 kil. par centimètre carré. La masse est très mauvaise conductrice de la chaleur, aussi ces produits constituent-ils un isolant calorifique excellent. Les facultés de se laisser facilement tailler et couper, de bien prendre le mortier et son ininflammabilité relative sont autant de qualités précieuses à l'avantage de ce produit.

Papier mâché. — Sous le nom de papier mâché on utilise des débris de papier. On déchire ces débris de papier et on les jette dans une cuve pleine d'eau. Après un séjour dans la cuve le papier est enlevé et pressé pour en chasser l'eau ; on le pile alors et on l'amène à l'état de pâte. La matière renferme encore de l'eau que l'on exprime au moyen d'un nouet. Les balles ainsi obtenues sont placées à l'abri soit au soleil, soit dans un endroit chaud. Quand les blocs sont suffisamment secs on râpe la matière. Les râpures de papier sont alors mêlées à de la colle de farine et amenées à l'état de pâte. Cette pâte bien malaxée reçoit alors 2/3 de son poids de cendre fine, de préférence de la cendre de bois dur, et malaxée une seconde fois. La pâte de papier est alors prête à l'emploi ; on peut la conserver à l'état humide si on ne l'emploie pas de suite.

Sans être destiné absolument à faire des pierres le papier mâché peut servir à faire des reliefs et des agréments qui trouvent leur place dans la construction.

***

Dans l'aperçu, forcément rapide, que nous venons de donner au lecteur nous avons dû restreindre le sujet à un petit nombre d'exemples. On peut varier considérablement ces compositions et le nombre de brevets pris jusqu'ici est assez élevé ; nous avons choisi ce qui nous a paru le plus typique pour donner une idée de la question.

BERTHELOT ET LE SECOND PRINCIPE

Par **M. H. Danneel.**

(*Zeits. für Elektrochemie*, 649, 1902.)

Berthelot a publié un certain nombre de travaux qui ont trait aux courants développés par les réactions chimiques et avec lesquels il cherche à confirmer le « Principe du travail maximum » (la transformation complète des chaleurs de combinaison en travail électrique). Il a recours à une définition des chaleurs dégagées autre que celle que l'on a acceptée jusqu'ici et conforme à sa manière de voir. Berthelot arrive à des résultats qui, aussi peu que les mesures dont ils dérivent, ne correspondent pas à l'état actuel de la science. Il est, toutefois, intéressant de suivre la marche des idées de l'expérimentateur et de voir comment une idée préconçue et l'insouciance des travaux publiés peuvent conduire complètement dans le sentier de l'erreur.

Dans son premier mémoire : Recherches sur les forces électromotrices (*Comptes rendus*, 134, p. 793-807), il définit d'abord les chaleurs chimiques véritables comme les chaleurs dégagées pendant des réactions qui amènent les corps réagissants dans des états comparables, par conséquent ou à l'état solide ou gazeux de condensation déterminée et alors exempts des actions calorifiques résultant de la volatilisation, de la fusion, de la dissolution ou d'une dissociation partielle et exempts également de l'intervention d'un travail extérieur. Seulement, quand on choisit des chaleurs de formation ainsi corrigées, on arrive à une confirmation incontestable du principe du travail maximum. La force électromotrice de la réaction doit être aussi corrigée non seulement parce que les phénomènes chimiques de la réaction ont une influence mais aussi parce qu'il faut tenir compte des actions physiques qui modifient aussi la valeur de la mesure. Autrement, il arrive que la « chaleur voltaïque », comme l'auteur désigne l'énergie libérée de la réaction, est tantôt égale, tantôt supérieure ou inférieure à la chaleur chimique véritable. Quand on compare les nombres corrigés, le principe du travail maximum doit avoir toute sa valeur, car la variation d'énergie est nulle. Comme exemple, l'auteur reprend à nouveau l'élément Daniell. Ici les chaleurs de dissolution de $CuSO^4$ et $ZnSO^4$ sont presque égales, il en résulte que les actions dites perturbatrices sont nulles et que les chaleurs de combinaison et les chaleurs voltaïques sont nulles. L'auteur doit avoir considéré comme impossibles les résultats des recherches allemandes sur ce sujet, résultats obtenus dans ces dernières années, car il devrait savoir que le coefficient de température de l'élément Daniell étant nul, la chaleur de la réaction dans cet élément est nulle également d'après la formule de Hehlmholtz et que cette dernière formule montre clairement et encore une fois que le *principe du travail maximum est insoutenable*. Berthelot a mesuré une série de forces électromotrices se rapportant à des réactions simples et les a trouvées égales aux « chaleurs chimiques vraies » mesurées par lui. Les recherches ont été étendues aux systèmes suivants : 1° Réaction d'un acide et d'une base libre ; 2° réaction d'un acide sur un sel de sodium ou d'ammonium ; 3° réaction d'une base dissoute, comme la soude ou l'ammoniaque, sur les sels de ces bases ; 4° réaction d'un acide sur le sel d'un autre acide, spécialement sur un bicarbonate ; 5° expériences sur des solutions de concentrations différentes ; 6° influence de l'atmosphère, particulièrement de l'hydrogène, sur les électrodes en employant le dispositif de Grove.

L'ordre des expériences montre déjà que la *pratique de pareilles mesures lui fait défaut*. Ainsi, pour mesurer la force électromotrice dans le cas d'une neutralisation, il plonge des électrodes de platine dans les solutions séparées par un diaphragme sans se prémunir contre leur teneur en gaz occlus et fait sa mesure de force électro-motrice. Naturellement, les électrodes de platine étaient saturées d'oxygène à 1/5 d'atmosphère, mais elles ne le restent naturellement pas avec la mesure, de sorte que l'on se trouve en présence d'électrodes de nature non définie. (L'auteur pense que dans ces circonstances le siège de la réaction chimique n'est pas aux électrodes, comme dans les piles où l'on utilise l'attaque desdites électrodes mais dans la paroi du diaphragme.) En conséquence, les nombres ont des *valeurs de hasard* comme 0,45 volt et 0,6 volt pour les réactions HCl + NaOH et H^2SO^4 + NaOH, il n'y a alors aucune raison, par suite, pour reproduire ici tous les nombres trouvés. Dans un élément Pt/NaCl — NaOH/Pt, Berthelot a trouvé 0,39 volt, ce qui correspond à 9,2 cal. ; c'est un nombre dont *il n'y a naturellement pas à tenir compte*, puisqu'il correspond à des électrodes tout à fait indéterminées. Il conclut de là que, par exemple, dans un élément Hg/HgCl + KCl — KOH + 1/2 Hg^2O/Hg : une réaction analogue à la précédente prend naissance et que la force électromotrice de cette dernière pile est à imputer à la seule action de KOH et KCl. Comment l'auteur imagine t-il la réaction ? cela reste inexpliqué.

Des mesures faites sur le système : Pt/NaCl + $10H^2O$ — NaCl + $200H^2O$/Pt : mesures qui lui ont donné 0,12 volt, on peut en déduire que la formation d'un hydrate qu'il déduit du nombre 0,12 n'a aucune valeur par suite du manque de certitude de cette détermination.

Berthelot veut tirer parti de ses mesures, mais il échoue dans sa tentative de faire servir ses déterminations à ses travaux. Cela aurait dû suffire à lui montrer que dans ses mesures tout n'était pas en ordre. Quand il a réuni un nombre d'exemplaires suffisant, quarante-huit éléments de la forme Pt/NaCl concentré NaCl étendu /Pt, il n'a pu obtenir d'une manière sûre la décomposition de l'eau, quoiqu'il ait eu 5,7 volts à sa disposition. Cela donne l'occasion à l'auteur d'établir une hypothèse ultérieure basée sur les difficultés de la réaction dans la paroi du diaphragme. Pour la décomposition de l'eau, les quantités d'électricité que ses éléments sont en état de fournir sont trop minimes. Quand la quantité d'oxygène se trouvant dans les électrodes s'est trouvée modifiée de telle sorte que le potentiel d'une des électrodes est devenu égal à celui d'une autre électrode, l'élément cesse d'être comparable à lui-même ; à une pareille transformation dans un élément correspond une bien moindre transformation dans la concentration de l'oxygène dans les électrodes.

Dans son second mémoire : « Sur quelques phénomènes de la polarisation voltaïque » (*Comptes rendus*, 134, p. 865-873), Berthelot montre aussi qu'il n'a pas tenu compte des travaux allemands. Déjà la phrase classique le montre au début de son mémoire : « Peut-être n'est-il pas inutile d'envisager ce qui se passe dans les cas de ce genre », c'est-à-dire dans les cas où la polarisation se produit, polarisation qui consiste dans l'accumulation de bases et d'acides aux électrodes. Après que l'auteur a émis qu'il a des cas où par l'électrolyse une force électromotrice se manifeste et qu'il y a des substances qui facilitent l'électrolyse (qu'il y a donc des dépolarisants), il établit par expériences le fait digne de remarque et *paraissant tout nouveau pour lui* que la force électromotrice de l'élément : Pt/NaCl concentré — NaCl étendu /Pt se modifie quand on remplace l'atmosphère d'oxygène qui recouvre la dissolution par une atmosphère d'hydrogène. La cause en est vraisemblablement la formation d'un hydrure de platine. Une pile Pt/ acide lactique — bicarbonate de sodium /Pt avait, par suite du remplacement de l'atmosphère d'oxygène par de l'hydrogène, sa force électromotrice changée de 0,42 dans l'oxygène, à 0,31 dans l'hydrogène.

La formation de l'hydrure de platine est invoquée pour expliquer la différence entre la force électromotrice du couple oxygène-hydrogène (1,12 volt) et la force de polarisation avec l'électrolyse de l'eau (1,67 volt). La chaleur de formation de l'hydrure de platine s'élève à 14 calories = 0,6 volt, c'est d'elle que découle l'explication. Pourquoi dans un cas l'hydrure de platine doit-il se former et dans un autre ne se forme-t-il pas ? la question reste naturellement ouverte. Ensuite l'auteur *confond les faits* déjà observés plusieurs fois, par exemple par Bouty, que la polarisation se forme plus vite à la cathode qu'à l'autre pôle, ce qui se rapporte à la saturation plus rapide du platine par l'hydrogène, par suite de la plus grande diffusion, avec les apparences, observées par lui, que les agents d'oxydation ou de réduction ont une influence sur la force électromotrice d'un couple quand ils sont présents au pôle négatif ou au pôle positif. Berthelot a déterminé la force électromotrice des piles :

$Pt/Na^2SO — H^2SO^4/Pt$, Pt/ acide lactique. — lactate de sodium /Pt, Pt/HCl — NaCl/Pt,

$Pt/HAzO^3 — NaAzO^3/Pt$, $Pt/Na^2SO^4 — NaOH/Pt$,

quand de l'eau oxygénée ou du pyrogallol sont ajoutés à l'un ou l'autre pôle. Ici aussi nous laisserons de côté les valeurs données, car les couples sont tout à fait mal définis, puisque nous n'avons aucune donnée sur leur concentration. L'acide formique donne, par suite de sa double nature d'agent réducteur ou oxydant, des apparences de polarisation. De ce que l'addition d'agents oxydants dans ces circonstances peut faire sur le renversement du courant il ne ressort rien encore. On voit que toutes les recherches de l'auteur portent le caractère d'expériences *qualitatives* roulant sur *des apparences* qui sont familières à celui qui est au courant de la question depuis longtemps.

Dans le troisième mémoire : « Sur les procédés destinés à constater l'action électrolytique d'une pile » (*Comptes rendus*, 134, 873-876), de semblables observations se manifestent sur une très grande échelle. L'auteur décrit deux méthodes de mesure des forces de décomposition *qui lui semblent nouvelles*, de même l'observation du dégagement de bulles gazeuses sur les électrodes à la Wollaston dans l'électrolyse des bases et des acides et la coloration du tournesol pendant l'électrolyse des sels ! Pour ces observations de variation de la force de décomposition, il a utilisé des séries d'éléments Daniell, zinc-cadmium, et platine-zinc. Il trouve que l'électrolyse de l'acide sulfurique a lieu entre 1,5 et 1,6 volt, dans la comparaison avec les chaleurs de formation de l'eau 34,5 cal. il trouve une concordance. Vient-on à ajouter du formol ou du pyrogallol qui absorbe l'oxygène, on trouve pour la force de décomposition 0,8 volt. De même la force électromotrice de décomposition du sulfate de sodium est abaissée par l'addition de pyrogallol.

Nous pouvons passer (ici) sous silence les autres expériences de l'auteur, quoiqu'elles renferment un grand nombre d'observations personnelles (Einzelbeobachtungen) et de nombres, CAR TOUT EST ENTACHÉ DES MÊMES ERREURS ; aucune mention n'a été faite des travaux électrochimiques dans ces expériences qui forment surtout des mesures *qualitatives* entreprises dans des *conditions non définies*.

[Eh dire que c'est avec de pareils travaux que les *Annales de chimie et de physique* sont encombrées ! On comprend que les abonnés se fassent de plus en plus rares. (N. D. L. R.].

SUR L'ALTÉRATION DES ÉPREUVES POSITIVES IMPRIMÉES SUR PAPIER AU CHLOROCITRATE D'ARGENT VIRÉES ET FIXÉES EN UNE SEULE OPÉRATION

Par **MM. Lumière** et **Seyewetz.**

Les travaux remarquables de MM. Davanne et Girard ont permis à ces savants de déterminer les causes les plus fréquentes de l'altération des épreuves positives sur papier. Ils ont reconnu que les images s'altèrent au bout d'un temps variable, toutes les fois que les procédés de virage ou de fixage peuvent amener la transformation de l'argent en sulfure. D'après ces auteurs, les causes de cette sulfuration sont les suivantes :

Présence d'un acide dans l'hyposulfite de soude, de sels d'argent dans le bain de fixage, d'hydrogène sulfuré dans l'air, et surtout, action de l'hyposulfite de soude incomplètement éliminé par le lavage.

En effet, sous la moindre influence acide de l'atmosphère, l'hyposulfite de soude se décompose en acide sulfureux et en soufre et, suivant MM Davanne et Girard, ce dernier corps transforme lentement l'argent de l'image en sulfure. Le sulfure d'argent qui est primitivement noir se transforme peu à peu à son tour en une variété allotropique jaune sous l'influence de l'humidité et c'est à partir de ce moment que l'altération devient visible.

Les deux causes de l'altération des épreuves seraient donc le soufre ou l'hydrogène sulfuré et l'humidité.

En indiquant les moyens de remédier à cette altération MM. Davanne et Girard condamnent l'emploi des virages et fixages combinés à cause de leur réaction acide.

L'usage du papier au chlorocitrate d'argent et l'emploi du virage-fixage combinés pour le traitement de ces papiers étant de plus en plus répandus, il nous a paru intéressant de reprendre l'étude des causes d'altération des épreuves au citrate d'argent virées et fixées en une seule opération.

Influence de la composition du virage-fixage. — Nous avons étudié l'altération de l'épreuve sous l'influence des différentes substances entrant dans la composition du virage-fixage.

Dans ce but, nous avons comparé diverses séries d'épreuves préalablement impressionnées dans des conditions identiques et soumises à l'action des virages-fixages suivants :

1° Virage fixage Lumière, préparé en dissolvant dans 1 litre d'eau bouillante

250,0 gr. d'hyposulfite de soude
16 » d'alun cristallisé, auxquels on ajoute après refroidissement :
2 gr. d'acétate de plomb.
0,6 » de chlorure d'or.

2° Mélange de même composition mais préparé en dissolvant l'hyposulfite et l'alun dans l'eau froide ;

3° Solutions viro-fixatrices dépourvues l'une d'alun, l'autre d'acétate de plomb, et une troisième de ces deux éléments.

Il est évident que ces trois dernières solutions n'ont pas toutes produit le même ton ; dans la première, l'épreuve est devenue faiblement rougeâtre ; dans la deuxième, nettement rouge ; dans la troisième, elle est devenue jaune rougeâtre et n'a pas viré sensiblement.

Les épreuves ainsi obtenues ont été soumises à un lavage complet de façon à éliminer toute trace décelable d'hyposulfite de soude, puis elles ont été séchées.

Ces épreuves, de même que celles dont il sera parlé plus loin, ont été soumises à l'action de la lumière dans les conditions où sont exposées habituellement les images positives sur papier. Elles ont été protégées contre les intempéries, et on a eu soin de ne pas les coller sur carton pour éviter des causes d'altération indépendantes des conditions du virage. On les a collées par les quatre angles, les unes à côté des autres sur une bande de verre, et on les a recouvertes d'une deuxième bande de verre pour les mettre à l'abri de la poussière et de l'humidité.

Toutes ces images ont été couvertes sur la moitié de leur surface par une bande de papier noir. On a pu ainsi se rendre compte du rôle de la lumière dans les phénomènes d'altération.

L'exposition a eu lieu pendant douze mois consécutifs, dont six mois avec le soleil très chaud et très ardent (de juillet 1901 à juillet 1902). Ces épreuves étaient mises à l'abri les jours de mauvais temps.

Après une aussi longue exposition, nous avons constaté qu'aucune image n'a subi d'altération sensible par l'action de la lumière ou de l'air. Nous ferons, du reste, observer que les épreuves étaient restées exposées longtemps à un soleil très chaud, qui probablement les avait suffisamment desséchées et avait empêché ainsi l'action de l'humidité.

Les seuls changements que nous avons constatés se sont produits dans la matière colorante du couchage. La couleur violacée initiale a peu à peu blanchi sous l'influence de la lumière. Cette décoloration est beaucoup plus marquée dans les épreuves incomplètement lavées renfermant de l'hyposulfite de soude non éliminé que dans les autres.

Influence de la durée d'immersion dans le virage-fixage ordinaire. Lavage complet et lavage partiel. — Nous avons également examiné des épreuves soumises à l'action du virage-fixage ordinaire pendant un temps plus ou moins long. Nous en avons laissé quelques-unes assez longtemps pour obtenir un maximum d'effet, et d'autres pendant un temps assez court pour qu'elles ne soient qu'à peine virées. Quelques épreuves ont été lavées complètement, pour éliminer toute trace d'hyposulfite de soude, d'autres, pendant quelques minutes seulement.

Après avoir été séchées ces épreuves ont été exposées à la lumière dans les mêmes conditions que les épreuves soumises aux expériences précédentes. Aucune d'elles n'a paru subir d'altération appréciable. La matière colorante du couchage a subi une décoloration beaucoup plus marquée dans les épreuves où l'hyposulfite de soude a été entièrement éliminé, que dans les autres épreuves.

Influence des divers métaux employés comme succédanés du plomb. Suppression de l'or (1). — Dans une étude sur le virage-fixage combiné nous avons montré que dans la formule ordinaire du virage-fixage on peut remplacer le plomb par d'autres métaux, notamment par l'étain et le bismuth.

Nous avons viré des épreuves dans des bains de virage-fixage normal à la composition desquels nous avons apporté l'une ou l'autre des modifications suivantes :

1° Substitution du chlorure stanneux ou du chlorure de bismuth au nitrate de plomb en quantité égale ;

2° Emploi d'une quantité d'or dix fois plus grande que la quantité normale ;

3° Suppression totale de l'or, le plomb restant seul comme métal actif ;

4° Substitution de l'étain ou du bismuth au plomb et suppression de l'or dans le même bain.

Dans tous ces essais, les épreuves ont été soumises à un lavage complet, afin d'éliminer toute trace d'hyposulfite de soude.

Elles ont été ensuite séchées puis exposées à la lumière exactement de la même façon que les épreuves obtenues dans les essais précédents. Aucune image n'a présenté d'altération appréciable après avoir subi l'action de la lumière.

Emploi des acides en excès et des sels alcalins à la place du plomb. — Comme nous l'avons indiqué, dans une étude spéciale, l'action du virage-fixage préparé d'après les formules courantes ne se manifeste que grâce à la présence du plomb. Mais on peut obtenir un virage rapide sans le concours de ce métal ; il suffit d'introduire en quantité suffisante, dans la solution d'hyposulfite double d'or et de soude, un acide minéral ou organique qui décompose une partie de l'hyposulfite de soude. Il se forme ainsi un mélange d'acide sulfureux et d'acide sulfhydrique qui vraisemblablement réagissent l'un sur l'autre pour produire de l'acide pentathionique.

Nous avons donc préparé des virages-fixages modifiés par l'une ou l'autre des opérations suivantes :

1° Substitution au plomb d'un excès d'acides minéraux ou organiques ;

2° Addition d'acide pentathionique tout formé ;

3° Substitution du pentathionate de plomb au sel d'or d'après les formules que nous avons indiquées pour ces virages spéciaux (2) ;

4° Epreuves virées et fixées dans un bain renfermant un excès de sel alcalin à la place du plomb.

Toutes les épreuves virées et fixées dans ces solutions ont été lavées complètement afin d'éliminer toute trace d'hyposulfite de soude.

Après avoir été séchées on les a soumises à l'action prolongée de la lumière et de l'air comme les épreuves provenant des expériences précédentes. Dans ces conditions aucune d'elles n'a présenté d'altération appréciable.

Epreuves fixées mais non virées. Epreuves virées à l'hydrogène sulfuré et aux sulfures alcalins. — Nous avons étudié l'altérabilité de l'argent métallique d'une épreuve non virée et celle du sulfure d'argent qui, d'après MM. Davanne et Girard, est le point de départ des altérations des épreuves.

Nous avons procédé de la façon suivante :

D'une part, nous avons fixé simplement des épreuves dans le bain de fixage. D'autre part, nous avons viré et fixé quelques épreuves dans un bain de fixage additionné d'hydrogène sulfuré, et d'autres dans un bain de fixage additionné d'une petite quantité de sulfhydrate d'ammoniaque.

(1) *Bulletin de la Société chimique de Paris*, mars 1902.
(2) *Bulletin de la Société française de photographie*, juillet 1902.

Les images provenant de ces deux derniers traitements sont ternes, les fonds sont teintés en brun et présentent des taches.

Ces épreuves ont été débarrassées par lavage de toute trace d'hyposulfite de soude. On les a ensuite séchées, puis exposées à l'action de la lumière et de l'air dans les mêmes conditions que les épreuves précédentes. Aucune altération des images n'a été constatée.

Épreuves virées et fixées dans un vieux bain. — Nous avons examiné si un bain de virage-fixage ayant déjà servi peut constituer une cause d'altération ultérieure des épreuves en raison des produits accumulés provenant des opérations précédentes de virage et de fixage.

Cet inconvénient semble d'autant plus à craindre que le bain a été conservé plus longtemps parce que les substances accumulées ont pu réagir les unes sur les autres.

Pour nous en assurer, nous avons viré tous les deux jours deux épreuves 13 × 18 dans 100 centimètres cubes de bain viro-fixateur jusqu'à ce que le bain soit devenu sans action. Nous avons constaté que les épreuves traitées en dernier lieu sont ternes et incomplètement virées.

Toutes ces épreuves ont été comme les précédentes, lavées complètement et soumises à l'action prolongée de la lumière et de l'air. Aucune altération des images n'a été observée, mais dans la dernière épreuve, on constate que la matière colorante du couchage s'est plus décolorée que dans les autres.

Epreuves virées et fixées séparément. — Nous avons comparé la durée de conservation des épreuves virées et fixées en un seul bain à celle des épreuves virées et fixées séparément.

En premier lieu, nous avons employé les bains de virage et fixage combinés utilisés dans les essais précédents.

En second lieu, nous avons employé des bains de virage et des bains de fixage préparés comme suit :

Virage. — On a mélangé	1000	grammes d'eau	
» »	100	»	de chlorure d'or à 1 %.
» »	5	»	de craie lévigée

On a pris 100 centimètres cubes d'eau et 15 centimètres cubes de cette solution pour constituer le virage normal.

Fixage. — Une partie des épreuves a été traitée par un bain de la composition suivante :

Fixage. — On a mélangé	1000	grammes d'eau.	
» »	150	»	d'hyposulfite de soude.
» »	6	»	de bisulfite de soude commercial.

L'autre partie a été traitée par un fixage contenant outre ces substances 15 centimètres cubes de solution d'acétate de plomb à 15 % (formules de virage et fixage séparées indiqués pour le papier citrate Lumière).

La moitié de ces épreuves a été soumise à un lavage complet, l'autre moitié a été lavée sommairement pendant quelques minutes. Les deux séries d'épreuves ont été séchées puis soumises à l'action prolongée de la lumière et de l'air dans les mêmes conditions que les épreuves des essais précédents.

On n'a pas constaté d'altération appréciable des images, mais la matière colorante du couchage s'est décolorée plus complètement dans les épreuves renfermant de l'hyposulfite de soude non éliminé que dans les autres.

« On peut donc admettre vraisemblablement que la lumière et l'air (si celui-ci est suffisam-
« ment sec) ne constituent pas pour les épreuves au citrate des agents d'altération malgré des
« conditions de virage qui semblent devoir favoriser cette altération. Tout au moins pendant un
« temps assez long. »

Action de l'humidité. — Nous avons examiné si l'absence d'humidité n'est pas la cause de la stabilité des épreuves obtenues dans des conditions en apparence les plus favorables à leur altération.

Toutes les images précédemment virées dans les conditions diverses décrites ci-dessus et exposées à la lumière et à l'air ont été placées dans une atmosphère saturée d'humidité.

Nous avons alors observé que les images où l'hyposulfite de soude n'a pas été complètement éliminé s'altèrent; et l'altération est d'autant plus rapide que la quantité d'hyposulfite non éliminé est plus grande et que le virage a une réaction acide plus marquée. Dans une épreuve ayant été très sommairement lavée, on a pu obtenir un jaunissement complet de l'image en moins de 48 heures.

Les épreuves renfermant encore de l'hyposulfite s'altèrent moins rapidement si elles ont été virées et fixées dans des bains séparés puisque ceux-ci ont une réaction neutre.

On peut facilement rendre plus ou moins grande la stabilité des épreuves traitées par le virofixateur et renfermant encore de l'hyposulfite de soude. Il suffit de plonger les épreuves après le lavage incomplet dans une eau légèrement alcaline pour augmenter sensiblement cette stabilité, ou dans une eau faiblement acide pour la diminuer notablement.

L'influence de l'acidité sur l'altération des épreuves est donc manifeste. Elle permet d'admettre que cette altération est due à la décomposition de l'hyposulfite de soude.

Il est possible que cette décomposition s'effectue au sein de l'image neutre par l'acide carbonique et donne naissance à du soufre qui se précipite à l'état très divisé dans la couche et lui donne son aspect jaunâtre.

D'après MM. Davanne et Girard la présence de sulfure d'argent dans l'épreuve est la cause de son altération. Cette hypothèse ne semble pas concorder avec les résultats de nos essais sur la stabilité du sulfure d'argent.

En effet, nous avions une série d'épreuves virées dans une solution d'hydrogène sulfuré ; une autre série virée dans une solution très diluée de sulfhydrate d'ammoniaque.

L'image ainsi obtenue se composait uniquement de sulfure d'argent. Elle avait été débarrassée de toute trace d'hyposulfite de soude. Ces images au sulfure d'argent ne renfermant pas d'hyposulfite de soude ont paru présenter autant de stabilité en présence de l'humidité que celles virées avec les sels d'or. Il en a été de même, comme nous l'avons vu, de toutes les autres images obtenues dans les conditions variées des expériences décrites plus haut.

Conclusions

L'étude précédente montre :

1° Que la cause principale de l'altération des épreuves au chlorocitrate d'argent est la présence de l'hyposulfite de soude incomplètement éliminé, mais l'altération de l'image ne se produit qu'en présence de l'humidité ;

2° L'altération se produit dans les images virées à l'or renfermant de l'hyposulfite de soude, même si le virage a eu lieu en milieu neutre comme dans l'opération où le virage fixage sont séparés ;

3° L'absence de toute trace d'hyposulfite de soude dans l'épreuve est une garantie de sa conservation dans l'air humide même si l'image ne renferme pas d'or, et si elle constituée par du sulfure d'argent, de l'argent seul ou de l'argent et du plomb.

L'aspect jaunâtre des épreuves altérées ne paraît donc pas dû à la présence du sulfure d'argent ou de plomb, mais peut-être à celle du soufre très divisé provenant de la décomposition lente de l'hyposulfite de soude.

Les inconvénients des virages-fixages combinés ne nous semblent donc pas fondés.

Nos expériences ont montré, en effet, que des épreuves virées et fixées séparément s'altèrent tout aussi facilement que celles virées et fixées en une seule opération, si elles ont été incomplètement lavées et exposées à l'air humide. *Le moyen d'éviter l'altération des épreuves virées est donc d'éliminer complètement l'hyposulfite de soude.*

SUR LES VIRAGES AUX THIONATES DE PLOMB

Par MM. **Lumière frères** et **Seyewetz**.

En étudiant les réactions produites dans l'opération du virage-fixage combiné des épreuves sur papier au chlorocitrate d'argent nous avons constaté que l'acide pentathionique intervient dans cette opération (1).

D'après nos recherches, ce corps semble prendre naissance pendant la préparation du virage-fixage après que l'alun et l'hyposulfite de soude ont été dissous dans l'eau bouillante.

Nous avons montré, en outre, que si, dans la formule normale du viro-fixateur, on supprime le sel de plomb, le virage devient inactif et que cette inactivité se manifeste seulement lorsque deux des éléments du viro-fixateur, l'alun et l'hyposulfite de soude, ont été dissous dans l'eau froide. Elle ne subsiste pas quand les réactifs ont été dissous dans l'eau bouillante et que le mélange est abandonné jusqu'au lendemain avant l'addition de sel d'or.

Enfin nos essais ont prouvé qu'on peut également rendre actif le virage sans plomb en remplaçant l'action de l'alun par celle de l'acide pentathionique.

Dans la présente étude nous avons examiné comment se comporte le viro-fixateur si on y laisse le sel de plomb, mais en supprimant l'or et en employant l'acide pentathionique à la place de l'alun.

Le mélange ainsi formé d'acétate de plomb, d'hyposulfite de soude et d'acide pentathionique, vire assez bien et donne des tons sensiblement plus frais que ceux obtenus avec le sel de plomb, l'alun et l'hyposulfite de soude dissous dans l'eau bouillante.

En remplaçant l'acide pentathionique et l'acétate de plomb par une quantité égale de pentathionate de plomb (solution d'acide pentathionique neutralisé par le carbonate de plomb) les mêmes résultats peuvent être obtenus.

(1) *Bulletin de la Société chimique*, t. XXVII, p. 149. — *Moniteur Scientifique*, 1902, 411.

Ces constatations nous ont amené à essayer l'addition à l'hyposulfite de soude dissous dans l'eau, de quantités croissantes d'une solution de pentathionate neutre de plomb, et à examiner les propriétés viro-fixatrices de ces mélanges.

Composition du virage-fixage au pentathionate de plomb. — Nous avons pu obtenir avec une quantité suffisante de solution de pentathionate de plomb, des viro-fixateurs donnant des résultats comparables à ceux que fournissent les sels d'or.

La formule qui nous a paru donner le meilleur résultat est la suivante :

Solution de pentathionate neutre de plomb à 21°B (préparée en saturant une solution d'acide pentathionique à 10° B par du carbonate de plomb)	1 litre
Hyposulfite de soude cristallisé	250 grammes

On introduit les cristaux d'hyposulfite de soude dans la solution de pentathionate de plomb qui est agitée jusqu'à dissolution complète des cristaux, puis on filtre pour séparer le précipité formé.

Introduction d'or dans le virage au pentathionate de plomb. — En additionnant le virage au pentathionate de plomb d'une quantité de chlorure d'or égale à celle que renferme le virage-fixage ordinaire (de 0,6 gr. à 1 gramme par litre), on obtient pour les épreuves au nitrate des tons notablement plus noirs et plus frais qu'avec ce dernier.

Comparaison du virage au pentathionate de plomb avec les divers virages aux sels de plomb. — Nous avons comparé les résultats des divers virages à base de sel de plomb préconisés jusqu'ici comme les meilleurs succédanés des virages à l'or, avec ceux du virage au pentathionate de plomb ; ces derniers se sont montrés notablement supérieurs à tous les autres.

Altération des images dans l'air humide. — Les épreuves traitées par le pentathionate de plomb ne nous ont pas paru s'altérer sensiblement plus dans l'air humide que celles traitées par les virages à l'or et au plomb.

L'altération ne semble se produire que si l'hyposulfite de soude n'a pas été complètement éliminé de l'épreuve ; le phénomène est alors analogue à celui qu'on observe avec le virage à l'or.

Théorie de l'action de l'hyposulfite de soude sur le pentathionate de plomb. — L'analyse nous a montré que le précipité produit par le mélange des solutions d'hyposulfite de soude et de pentathionate de plomb est formé de soufre et de sulfite de plomb. Les poids respectifs des substances recueillies permettent d'admettre pour la réaction l'équation suivante :

$$S^2O^3Na^2 + 2\,S^5O^6Pb = SO^3Pb + S + \begin{matrix} S^5O^6\langle^{Na}_{} \\ \quad\rangle Pb \\ S^5O^6\langle_{Na} \end{matrix}$$

Si l'on utilise le pentathionate acide de plomb au lieu du sel neutre, le précipité formé ne contient plus que du soufre, il y a dégagement d'acide sulfureux, d'après l'équation suivante :

$$S^2O^3 + Na^2 + (S^5O^6)^2PbH^2 = SO^3H^2 + S + \begin{matrix} S^5O^6\langle^{Na}_{} \\ \quad\rangle Pb \\ S^5O^6\langle_{Na} \end{matrix}$$

Détermination de la composition de l'image virée. — Pour déterminer la composition de l'image virée au pentathionate de plomb en évitant les causes d'erreur pouvant provenir du couchage du papier, on étend l'émulsion au citrate d'argent sur des plaques de verre. Après dessiccation, les plaques sont exposées à la lumière jusqu'à obtention du noircissement maximum.

Les plaques ainsi impressionnées sont lavées sommairement pour éliminer la majeure partie des sels solubles, puis soumises à l'action du virage-fixage pendant des temps variables. Après cette opération, les plaques sont lavées complètement pour éliminer toute trace des sels solubles, puis soumises à l'analyse. En examinant par transparence la couche métallique substituée dans l'opération du virage, nous constatons que sa couleur brun violacé est tout à fait comparable à celle qu'on obtient dans un bain de virage renfermant de l'or. Cette couleur semble donc ne pas caractériser un métal déterminé, mais varier suivant les conditions dans lesquelles ce métal s'est déposé.

Pour déterminer d'une façon précise la composition de l'image virée, il faut tenir compte de l'action du virage sur l'émulsion au chlorocitrate d'argent n'ayant pas subi l'influence de la lumière. On a analysé cette émulsion après sa digestion dans le virage au pentathionate de plomb, puis lavage complet.

Nous avons reconnu qu'il se produit le même phénomène qu'avec le virage à l'or (1), mais

(1) *Bulletin de la Société chimique*, t. XXVII, p. 147.

dans des proportions beaucoup plus grandes ; malgré l'absence d'argent réduit, il se dépose dans la couche une quantité notable de soufre.

Cet élément se retrouve évidemment après traitement de l'émulsion noircie par le virage au pentathionate ; mais sa présence ne peut donc pas être attribuée à l'action de ce virage sur le chlorocitrate d'argent ayant subi l'influence de la lumière.

On peut admettre que la présence du soufre est due à une décomposition de l'hyposulfite ou du pentathionate, indépendante de la présence de l'argent réduit.

La quantité de soufre ainsi précipitée varie peu avec la durée du contact des plaques avec la solution viro-fixatrice.

Voici les résultats moyens d'une série d'analyses faites sur l'émulsion immergée pendant des temps variables dans le mélange de pentathionate de plomb et d'hyposulfite de soude.

Durée de l'immersion des plaques dans le virage au pentathionate de plomb	Argent	Plomb	Soufre
Digestion pendant 20 minutes dans le tirage . . .	77,90	6,7	15,4
» » 1 1/2 heure » . . .	62,36	21,84	15,98

Conservation du virage au pentathionate de plomb. — Nous avons vu plus haut que le corps résultant de l'action du pentathionate de plomb sur l'hyposulfite de soude peut être considéré comme un pentathionate double de soude et de plomb, qui constitue l'élément actif du virage.

La solution de ce pentathionate double de soude et de plomb n'est pas très stable : on constate que, après avoir clarifié par filtration, elle se trouble lentement ; un précipité cristallin se dépose et en même temps l'activité du virage diminue. Après trois semaines, cette diminution devient très appréciable ; après trois mois environ, le virage est presque inactif.

Nous avons recherché la nature du dépôt provenant de la décomposition lente du virage. En l'examinant au microscope, on voit qu'il est formé de trois substances dont l'une, qui n'apparaît plus à la fin de la décomposition, constitue une très faible partie du mélange. Cette substance est formée par de petits prismes incolores, insolubles dans l'eau froide, à peine solubles dans l'eau bouillante et dans l'hyposulfite de soude à chaud.

La substance amorphe qui constitue l'un des deux éléments principaux du mélange est du soufre. On peut facilement le séparer de l'autre par lavages répétés au sulfure de carbone.

Enfin le composé cristallisé en paillettes incolores a été examiné. Les résultats de son analyse, rapprochés de l'étude de ses propriétés, nous ont montré que ce corps est de l'hyposulfite de plomb.

Quant à la substance cristallisée en prismes incolores, insolubles dans l'eau, dont il ne se forme qu'une petite quantité, c'est un sel de sodium ; nous n'avons pas pu en établir avec certitude l'identité, mais sa composition correspond à celle d'un dithionate.

Peut-être ces produits proviennent-ils d'une réaction ultérieure du pentathionate double de plomb et de soude sur l'excès d'hyposulfite de soude.

La décomposition lente qui a lieu dans les virages au pentathionate de plomb se produit également dans les solutions de ce sel non additionnées d'hyposulfite de soude. Il en est ainsi de la solution d'acide pentathionique, qui, même diluée, se décompose à la longue en déposant du soufre et dégageant de l'acide sulfureux.

En raison de l'instabilité de ces solutions, le virage au pentathionate de plomb, malgré les beaux résultats qu'il fournit, n'a pu recevoir d'application pratique.

Emploi des divers thionates de plomb. — Nous avons comparé dans leurs résultats, d'une part, le virage au pentathionate de plomb préparé suivant la formule ci-dessus ; d'autre part, des solutions renfermant la même quantité d'hyposulfite de soude et un poids de l'un des corps suivants correspondant à peu près à celui du pentathionate.

Hyposulfite de plomb.
Dithionate de plomb.
Trithionate de plomb.
Tétrathionate de plomb.

L'hyposulfite de plomb dissous dans l'hyposulfite de soude ne produit qu'un virage très faible et donne des images ternes, même s'il est dissous à saturation.

Le dithionate de plomb vire assez bien les épreuves, mais il donne des résultats notablement inférieurs à ceux du pentathionate.

Le trithionate de plomb se comporte à peu près comme le dithionate.

Le tétrathionate de plomb fournit les virages qui se rapprochent le plus de ceux obtenus avec le pentathionate.

Toutes ces solutions présentent aussi peu de stabilité que celles renfermant le pentathionate de plomb : elles sont donc sans intérêt pratique.

PROGRÈS RÉALISÉS DANS LE DOMAINE DES MATIÈRES COLORANTES ARTIFICIELLES EN 1900 ET 1901

DEUXIÈME PARTIE. — Matières colorantes

Par M. Em. Suais.

(*Suite*) [1].

VIII. — Colorants azoïques

Nous avons conservé pour les colorants de ce groupe la classification déjà adoptée dans nos revues précédentes et qui est basée sur la nature du composé soumis à la diazotation. Dans les tableaux qui vont suivre on trouvera donc en premier lieu les azoïques dérivés des monamines puis ceux dérivant des monamidoazoïques, puis les disazoïques, puis les azoïques préparés au moyen des diamines, puis ceux obtenus à l'aide des diamidoazoïques et enfin les azoïques dérivant des diamidotétrazoïques.

Dans cette longue liste de nouveaux colorants, signalons comme intéressants, au point de vue théorique tout au moins, ceux qui dérivent des diazoïques de composés tels que :

OH, AzO^2, AzH^2, AzO^2 (noyau benzénique) ; OH, AzO^2, AzH^2, SO^3H (noyau benzénique) ; OH, SO^3H, AzH^2, AzO^2 (noyau benzénique) ;

AzH^2, OH, SO^3H (noyau naphtalénique), etc.

qui, comme on le voit, sont des composés orthoamidophénoliques et peuvent néanmoins donner régulièrement un diazoïque copulable.

Nous attirerons encore l'attention sur les colorants dérivant du diazoïque d'une amine simple (α ou β-naphtylamine, par exemple) et, comme second terme, d'un dérivé tel que :

SO^3H, AzH^2, OH (noyau naphtalénique) ; SO^3H, $AzH.CO.CH^3$, OH (noyau naphtalénique) ; SO^3H, $AzH.CO.C^6H^5$, OH (noyau naphtalénique)

Ces colorants quoique simples monoazoïques possèdent en effet la propriété de teindre le coton non mordancé en nuances très nourries. C'est là un exemple très remarquable et qui prouve, surabondamment du reste, que ce n'est pas la symétrie moléculaire qui confère à un azoïque la propriété d'être substantif.

(1) Voir *Moniteur Scientifique*, p. 737.

1. Azoïques de monamines

Diazoïque de : Diverses amines usuelles	sur : AzH.SO^2 — CH^3 ; OH	On fait agir un sulfochlorure aromat. sur un azoïque de l'amidophénol en milieu alcalin Ges. f. Ind., Bâle, 120081 ; 29 avril 1901
Parasulfanilique Naphtionique $\alpha_1\alpha_2$ nitronaphtylamine sulfo	sur : m-phénylènediamine m-toluylènediamine chlorométaphénylènediamine	Colorants orangés pour laine, par chromatage deviennent bruns. Solides à la lumière et au foulon Cassella, 116768 ; 18 décembre 1900
Acide nitroamido salicylique	sur : OH AzH^2 ; SO^{3}H	Noir-bleu pour laine, par chromatage devient vert-noir Actienges. f. Anilinfab., 117147 ; 10 janvier 1901
OH ; AzO^2 — AzH^2 ; SO^{3}H et de OH ; SO^{3}H — AzH^2 ; AzO^2	sur : m-phénylènediamine m-crésylènediamine ou leurs acides sulfoniques	Bruns pour laine Badische, 127419 ; 23 décembre 1901
d°	sur : SO^{3}H — AzH. C^{2}H^5 ; OH	Violets Badische, 118266 ; 27 février 1901

Acide picramique ; OH, AzO^2, AzH^2, AzO^2	sur : Cl, AzH^2, AzH^2 ou Cl, AzH^2, AzH^2	Bruns Actienges. f. Anilinfab. 118013 21 février 1901, addition à 112819. Ces colorants unissent mieux que ceux de la patente principale
d°	sur . AzH^2, AzH^2, SO^3H , CH^3, AzH^2, SO^3H, AzH^2 , CH^3, AzH^2, AzH^2, SO^3H	Bruns pour mordants solides au lavage et au frottement Meister, 124791 ; 15 octobre 1901
α ou β naphtylamine	sur : SO^3H, AzH^2, OH	Rouges Ont une grande affinité pour le coton Bayer, 122905 ; 30 juillet 1901
d°	sur : SO^3H, AzH. CO. CH^3, OH	Rouges bleutés, coton. Bayer, 119828 ; 31 mai 1901
Diverses amines	sur : SO^3, AzH. CO. C^6H^5, OH	Colorants coton. Ont plus d'affinité pour la fibre que ceux du brevet précédent Bayer, 127141 ; 18 décembre 1901

Acides sulfoniques de : AzH^2 … AzO^2 ; SO^3H en α_4 ou en β_4 ou en β_3	sur : $AzH.R$; R = alcoyl ou alphyl	Violets, bleus. Solides au lavage et à la lumière Bayer, 119662 ; 6 avril 1901
Acides sulfoniques de : AzO^2 … AzH^2 ; SO^3H en β_3 ou en β_4 ou en α_4	sur : AzH^2 … OH ; ou sulfoné en β_3 ou en β_4	Colorants bleus Bayer, 118124 ; 21 février 1901
SO^3H … AzH^2 … OH	sur : m-phénylènediamine m-toluylènediamine chlorométaphénylènediamine	Orangés pour laine, par chromatage donnent des bruns solides à la lumière et au foulon Cassella, 116768 ; 18 décembre 1900
Dérivé nitré de : SO^3H … AzH^2 … OH (D. R. P. (110369)	sur : Composés usuels : naphtols-sulfos, etc.	En général, colorants solides à la lumière et au foulon Cassella ; 111933
OH AzH^2 ; SO^3H … SO^3H Obtenu par sulfonation de α_1 α_4 amido naphtol α_2 sulfo	sur : α-naphtylamine	Violet pour laine Badische, 125696 ; 2 novembre 1901 addition à 120048 Le colorant est plus bleu que celui de la patente principale, voir ci-dessous

SO^3H, OH, AzH^2, SO^3H	sur :	α-naphtylamine	Violet pour laine solide aux alcalis et à la lumière Badische, 120048 ; 24 avril 1901
Primuline	sur :	Dérivés pyrazoloniques : 1-phényl-3-méthyl-5-pyrazolone 1-parasulfophényl-3-méthyl-5-pyrazolone	Colorants solides à la lumière et aux acides ; le groupe Az = Az entre en ortho par rapport à l'OH Meister, 117575 ; 4 février 1901
Primuline Déhydrothiotoluidinesulfo	sur :	AzH^2, AzO^2, AzH^2, SO^3H (?)	Colorants jaunes Badische, 113891
Amines diverses	sur :	$Az<^{CH^3}_{CH^3}$, AzH^2, CH^3	On traite les azoïques obtenus par les méthylhalogènes pour transformer en ammonium. Colorants basiques Actienges. f. Anilinfab., 118392 ; 1er mars 1901
d°	sur :	Acides sulfoniques de AzH^2 $Az = C<^{CH^3}_{CH^3}$	Colorants stables vis à vis des acides ou du CO^3Na^2 Badische, 121228 ; 28 mai 1901

Ethers sulfureux des amidonaphtols, tels que : H.SO².O, AzH², SO³H	sur : Composés usuels	Les éthers sulfureux sont obtenus par l'action des bisulfites sur les α_1-α_4-naphtylènediaminesulfo Badische, 120690 ; 22 mai 1901

2. Azoïques de monoamidoazoïques

Diazoïque de : SO³H — Az = Az — AzH et analogues	sur : OH AzH² SO³H	Noirs solides à la lumière et au lavage Badische, 114976
AzH (CO.CH³) — Az = Az — AzH²	sur : Sel R, acide de Schaeffer, puis on élimine le groupe acétyle	Colorant noir foncé pour laine solide, à la lumière et au lavage Levinstein, 122457 ; 11 septembre 1901
OH, AzO² — Az = Az — AzH²	sur : OH OH SO³H	Badische, 122894 ; 17 juillet 1901 addition à 120980

OH — Az = Az — AzH² ; AzO^2 ou dérivé sulfoné AzO^2 — HO — Az = Az — AzH² ou dérivé sulfoné	sur : amines phénols amidophénols	Violets, noir-violet, noir-bleu Badische 120980 ; 25 juillet 1901
OH — AzO^2 — Az = Az — AzH² ; SO^3H	sur : Dérivés usuels	Le nitro amidoazo s'obtient par réduction partielle du dinitro correspondant Badische, 121427 ; 22 mai 1901
OH — AzO^2 — Az = Az — AzH² ; SO^3H (ou dérivé sulfonique)	sur : 1,8-dioxy-4-sulfonaphtaline S 1,8-amidonaphtol-4-sulfo 1,8 » 5 »	Badische, 121427 ; 4 novembre 1901 addition à 121427 (voir ci-dessus) Voir aussi 123610, 123611 ci-dessous
OH — SO^3H — Az = Az — AzH² ; AzO^2 (ou dérivé sulfonique)	sur : d°	

OH; SO^3H — [benzene ring] — Az = Az — [naphthalene] — AzH^2; AzO^2	sur : 1,8-dioxy-4-sulfonaphtaline S 1,8-amidonaphtol-4-sulfo 1,8 » 5 »	Badische, 123611 ; 3 septembre 1901
AzO^2; HO — [benzene ring] — Az = Az — [naphthalene] — AzH^2; SO^3H	sur : d°	Badische, 123610, 30 août 1901
OH; Cl — [benzene ring] — Az = Az — [naphthalene] — AzH^2; SO^3H; (ou sulfoné en 6 ou en 7)	sur : α-naphtylamine α ou β-naphtolsulfo	Le chloramidophénolsulfo s'obtient au moyen du nitroamidophénolsulfo I de 141427 (voir plus haut) en remplaçant AzH^2 par Cl puis réduisant Les azoïques sont solides à la lumière Badische 224790 ; 24 octobre 1901
CH^3; AzO^2 — [benzene ring] — Az = Az — [naphthalene] — AzH^2; OCH^3; SO^3H (ou en 7)	sur : [naphthalene] — OH; SO^3H ou OH; [naphthalene] — AzH^2; SO^3H puis on réduit en milieu alcalin par Na^2S	Violets coton Actienges. f. Anilinfab., 126174 et 126676 Novembre 1901
CH^3 — [benzene ring] — Az = Az — [naphthalene] — AzH^2; OCH^3; AzH — CO.CH^3; SO^3H (ou en 7)	sur : [naphthalene] — OH; SO^3H	Bleu foncé pour coton Actienges., 126172 ; 23 novembre 1901

CH^3, Az = Az, AzH^2, OCH^3, AzH, $CO.CH^3$, SO^3H (ou en 7)	sur :	OH, AzH^2, SO^3H	Noir-bleu pour coton Actienges., 126173 ; 23 novembre 1901
AzH^2, Az = Az, SO^3H, OH (?), SO^3H ou une autre amine sulfo	sur :	Sel R α-naphtylamine, etc.	L'amidophénolsulfo employé comme second terme est décrit Ber., 27. R. 530 Colorants rouges, rouge-violet pour laine Badische, 119829 ; 19 avril 1901
SO^3H en 2,6 ou 7 AzH^2, Az = Az. $C^{10}H^5$ OH, SO^3H	sur :	AzH^2, SO^3H	Bleus coton Cassella, 127362 ; 23 décembre 1901
AzO^2, AzH, Az = Az, AzH^2, SO^3H, SO^3H	sur :	β-naphtol Ethyl-α-naphtylamine acide de Schaeffer	Colorants noirs pour laine Cassella, 116331 ; 30 novembre 1900
HO, AzH, Az = Az, AzH^2, COOH, SO^3H	sur :	Dérivés usuels	Noirs pour coton Actienges., 122288 ; addition à 101274

3. Disazoïques

Diazoïque de : Acide sulfanilique (milieu acide) et d'o-amidoazotoluène (milieu alcalin)	sur :	OH, AzH^2, SO^3H	Colorants noirs pour laine et soie Badische, 116349 ; 3 décembre 1900

Deux amines semblables ou différentes	sur : SO^3H — AzH — SO^3H ; OH ; OH	Bayer, 114481
d°	sur : SO^3H — AzH AzH — SO^3H ; CH^2 — CH^2 ; OH ; OH	Bayer, 126801 ; 10 décembre 1901
2 amines semblables ou différentes	sur : Urées ou thio-urées dérivées d'amidonaphtolsulfo telles que : SO^3H — AzH AzH — SO^3H ; CO ; CS ; OH ; OH	Bayer, 122904, 156133 Colorants coton de toutes nuances
{ Aniline Acide naphtionique. { O-nitraniline O-nitraniline p-sulfonée { Acide sulfanilique Amidoazobenzol	sur : OH AzH^2 ; SO^3H	Colorants noirs Badische, 116899; 2 janvier 1901 Voir aussi 71199, 81241, 114906, 116414
2 mol. α-naphtylamine monosulfo ou { 1 mol. d° 1 mol. d'α-naphtylamine	sur : AzH^2 ; OH ; SO^3H	Noirs solides à la lumière et au lavge, unissant bien Cassella, 117301 ; 29 janvier 1901

4. Azoïques de diamines

Benzidine Tolidine Dianisidine	sur : 1 molécule de α-naphtoldisulfo périchlornaphtolsulfo périalcoyloxynaphtolsulfo et 1 molécule de β_1-β_4-amidonaphtol	Colorants coton violets, bleus Se diazotent sur la fibre Bayer, 116872 ; 27 décembre 1900

Benzidine Tolidine Dianisidine	sur : 2 molécules d'acide 1-amidopényl-pyrazolone-3-carbonique ou 1 molécule » et 1 molécule d'acide salicylique, naphtionique, d'amido H, etc.	K. Oehler, 108634
p-diamines usuelles	sur : 1 molécule de SO^3H — OH — SO^3H et 1 molécule de nitro-m-phénylènediamine	Colorants jaunes Badische, 111453, addition à 105349 voir aussi 107731
Benzidine Tolidine Dianisidine p-phénylènediamine	sur : 1 molécule de SO^3H — $AzH. C^2H^3O$ — OH et 1 molécule d'un acide oxycarbonique benzénique	Colorants allant du jaune au violet K. Oehler, 127140 ; 11 décembre 1901
Benzidine Tolidine, etc.	sur : 2 molécules de dérivés diazosulfoniques tels que OH — $Az = Az. SO^3H$ — SO^3H ou 1 molécule id. et 1 molécule différente	K. Oehler, 121226 ; 4 juin 1901
p-diamines usuelles	sur : 2 molécules de Az — Az — Az — SO^3H — OH — OH (?) ou 1 molécule id. et 1 molécule différente	Voyez le tableau des dérivés de la naphtaline K. Oehler, 124789

Dinitrothioxylidine m-dichlorobenzidine	sur : (naphtalène) OH, AzH — C^2H^3O, SO^3H, SO^3H	Rouges solides au chlore Ges. f. chem. Ind., Bâle, 113892
Benzidine Tolidine, etc.	sur : 2 molécules du colorant β-diazonaphtolsulfo + (benzène) CH^3, AzH^2, AzH^2, SO^3H ou 1 molécule id. 1 molécule d'un autre composé azoïque ou d'une amine d'un phénol, etc.	Oehler, 127447 ; 20 décembre 1901
Benzidine ou analogues	sur : 1 molécule d'un colorant : diazoïque + 1-8-amidonaphtolsulfo (virage en milieu acide) et 1 molécule d'une nitro-m-diamine	Meister, 126607 ; 30 novembre 1901
p-diamine : Benzidine Tolidine, etc.	sur : 1 molécule d'un colorant p-nitraniline + amidonaphtoldisulfo K (ou H) virage alcalin et 1 molécule de 1-6-diamidonaphtaline-6-sulfo	Colorants noirs pour coton Kalle, 123584 ; 5 septembre 1901
Benzidine et homologues	sur : 1 molécule du colorant o-chloraniline + amido H et 1 molécule d'un phénol	Colorant coton-vert d'un riche pouvoir colorant. Si on remplace l'o-chloraniline par une autre anime le colorant n'a plus d'intensité Geigy, 116521 ; 11 décembre 1900
d°	sur : 1 molécule du colorant dichloraniline + amido H et 1 molécule de phénol, acide salicylique-m-diamine amido γ, amido H	Colorants verts, bleus, noirs Cassella, 112820
Deux molécules de : R<Az = AzCl ; Az = Az. R (R = amine phénol, etc.) ou 1 mol. d° et 1 mol. d'un diazoïque simple	sur : (naphtalène) SO^3H, AzH^2, OH	Colorants pour coton, orangés, rouges, violets Ges. f. chem. Ind., Bâle, 126802 11 décembre 1901

5. Azoïques de diamidoazoïques

AzH^2 — Az = Az — AzH^2 ; SO^3H (ou CO^2H)	sur : On diazote 1 AzH^2 combiné avec acide γ ou amidonaphtoldisulfo — traite par 1 mol. de nitrite et fait agir sur une m-diamine	Noir-bleu, noirs pour coton Kalle, 126671 ; 2 décembre 1901
OH ; Az = Az — AzH^2 ; SO^3H ; AzH ; AzH^2 ; ou 1,3 naphtylène diamine 6 sulfo	sur : 1 mol. d'un amidonaphtolsulfo et 1 mol. de 1,3-naphtylènediamine 6 sulfo	Noirs coton Kalle, 117300 ; 1er avril 1901 addition à 93595

6. Azoïques de diamidotétrazoïques

AzH (ac.) — Az = Az — Az = Az — AzH^2 ; $β_3$ ou $β_4$ sulfo	sur : Divers naphtolsulfo puis on élimine le groupe acidyle	Colorants coton violets, peuvent être diazotés sur la fibre et par passage en β-naphtol donnent alors bleus solides à la lumière et au lavage Bayer, 116348 ; 1er décembre 1900
d°	sur : SO^3H — — AzH^2 (ou AzH. R) ; OH	Bleu coton Bayer, 121421 ; 1er juin 1901 » 121868
R. Az = Az — Az = Az — AzH^2	sur : d°	Bayer. 121867 ; 20 juin 1901

IX. — Dérivés de la naphtaline

Ont été préparés :

Cl; AzO^2	En nitrant l'α-chloronaphtaline. On obtient un mélange de 1.4, 1.5, 1.8 chloronitronaphtaline ; lorsqu'on chauffe ce mélange avec AzH^3 sous pression 1.4 se transforme seul en nitroamido et peut être séparé de 1.5 et de 1 8 au moyen d'un solvant comme CCl^4 p. ex. Le CCl^4 distillé donne un résidu qui, par cristallisation, dans l'alcool donne 1.5 ; les eaux-mères retiennent le 1.8 qui n'existe d'ailleurs qu'en petite quantité. Chem. Fab. Griesheim, 120585, 13 mai 1901.
AzO^2 AzO^2 — AzO^2 + AzO^2; AzO^2	En traitant la mononitronaphtaline en solution sulfurique par 1 molécule de AzO^3H ; α_1-α_3-cristallise par refroidissement. On réajoute AzO^3H dans la solution-mère pour former le trinitro. Kalle, 117368, 23 janvier 1901.
AzO^2 AzO^2 — SO^3H; AzO^2 — SO^3H AzO^2	Par l'action de l'acide sulfurique faiblement fumant sur les dérivés dinitrés, à 100-110°. Meister, 117268, 19 janvier 1901.
OH; AzO^2 et O. R; AzO^2	En chauffant la 1.4-chloronitronaphtaline en milieu aqueux avec les alcalis ou en solution alcoolique en présence de KOH en quantité théorique. Chem. Fab. Griesheim, 117731, 12 février 1901.
OH; HO — — OH	Par fusion alcaline de : OH; HO — SO^3H au-dessous de 270°. Par une action plus énergique on obtient du m-crésol. Kalle, 112176.
Acide nitroso nitronaphtol-disulfonique	En faisant agir la soude très diluée (1/100 environ) sur : AzO^2 AzO^2; SO^3H — — SO^3H La soude à 40° B. donne, à la température ordinaire un acide dinitrosodioxy-naphtalinedisulfonique. Kalle, 113063.
AzH^2; AzO^2 et dérivés alcoylés	Au moyen de la 1.4 chloronitronaphtaline et de l'ammoniaque ou des alcoylamines. Les chloronitro 1.5 et 1.8 ne réagissent pas dans les mêmes conditions. Chem. Fab. Griesheim, 117006, 11 janvier 1901.

AzH^2 AzH^2 — — OH	Par réduction des azoïques dérivés de l'amido naphtol 2.7. Cassella, 117298, 24 janvier 1901.
Dérivé monoacétylique de AzH^2 SO^3H AzH^2	Par l'action de l'acide acétique à 65-70 %. Diazotable sans dégagement d'azote. Cassella, 116922, 22 décembre 1900.
Dérivés amidés de la naphtaline AzH^2 ; SO^3H — , — AzH^2 , AzH^2 HO — — AzH^2 etc., etc.	En faisant agir les sulfites ou les bisulfites, puis l'ammoniaque sur les dérivés hydroxylés correspondants. La réaction est générale et s'effectue suivant les équations : 1. $R.\ OH + SO^3\langle^{AzH^4}_{AzH^4} =$ $R.\ O.\ SO^2AzH^4 + AzH^3 + H^2O$ ou $R.\ OH + SO^3\langle^{H}_{Me} =$ $R.\ O.\ SO^2.\ Me + H^2O$ 2. $R.\ O.\ SO^2.\ AzH^4 + 2\,AzH^3 =$ $R.\ AzH^2 + SO^3(AzH^4)^2$ Badische, 117471, 25 janvier 1901.
Dérivés d'alphyl-β-naphtylamine tels que — $AzH.\ C^6H^5$ SO^3H — — $AzH.\ C^6H^5$ SO^3H OH etc.	En traitant les dérivés amidés ou hydroxylés correspondants — OH ou — AzH^2 SO^3H SO^3H par les sulfites et une amine aromatique. Badische, 122570, 20 août 1901.
— AzH — et acides sulfoniques tels que : SO^3H — — AzH — — SO^3H	En traitant la β-naphtaline ou ses acides sulfoniques par l'acide sulfureux ou les sulfites. Exemple : β-naphtylamine β_4-monosulfo + bisulfite de Na à 100° donne β-dinaphtylamine disulfo. Bayer, 114974.
SO^3H — — AzH — — SO^3H OH OH OH OH — AzH — SO^3H SO^3H	En traitant les β-amidonaphtolsulfo correspondants par H^2O à haute température. Bayer 121094, 24 mai 1901.

Formule	Préparation
Acide diamidonaphtalènedisulfonique : 2 AzH², 2 SO³H	Par réduction du dinitro correspondant au moyen des sulfites ou bisulfites, à 100-150°, en autoclave. Bayer, 113944.
Dioxydiamidonaphtaline : 2 AzH², 2 HO	Par réduction des disazoïques de la 2-7-dioxynaphtaline. Donne sur laine chromée des nuances noires très nourries. Cassella, 108166.
Dérivés symétriques de la dinaphtylurée ou de la dinaphtylthio-urée : CO = (ou CS) (AzH — naphtaline — SO³H, SO³H)², CO = (ou CS) (AzH — naphtaline — OH, SO³H)² etc.	Action de COCl², CSCl² ou CS² sur les β amidonaphtalinesulfo et dérivés hydroxylés. Bayer, 116200, 116201, 122286, 123886.
Dérivés asymétriques de la dinaphtylurée : SO³H, OH — naphtaline — AzH — CO — AzH — naphtaline — OH, SO³H etc.	Action de COCl² sur deux amidonaphtolsulfo différents. Bayer, 123693.
SO³H, OH — naphtaline — AzH — CO — CH² — AzH — naphtaline — SO³H, OH etc.	En faisant agir le chlorure d'acétyle chloré Cl. CH². CO. Cl sur deux molécules d'un amido naphtolsulfo On peut aussi préparer des dérivés asymétriques, Bayer, 126443, 28 novembre 1901.
Oxytriazols et acides sulfoniques tels que : OH — naphtaline — Az(Az)(Az) — naphtaline — OH ; OH, OH — naphtaline — Az(Az)(Az) — Az — benzène — SO³H (La place des OH et du SO³H est incertaine)	Par fusion alcaline des acides triazolsulfoniques correspondants. K. Oehler, 119901, 17 avril 1901. Les triazols sulfoconjugués sont obtenus par oxydation des colorants azoïques sulfoconjugués de la β-naphtaline ou de ses dérivés. L'oxydation peut s'effectuer soit en milieu acide au moyen du peroxyde de plomb ou du permanganate, soit en milieu alcalin au moyen du peroxyde de plomb, du ferricyanure de potassium ou du chlorure de chaux. K. Oehler, 107498.

(A Suivre.)

MÉTALLURGIE

Sur la constitution des scories des hauts-fourneaux.

Par **M. L. Blum.**

(*Stahl und Eisen* 1901, p. 1024.)

Lorsqu'on veut obtenir, au haut-fourneau, du fer qui, pour une teneur minimum en silicium, renferme le plus possible de manganèse ou bien, en l'absence de manganèse, le moins possible de soufre, la condition fondamentale en est que le laitier formé en cours de fabrication contienne un certain excès de chaux. Cette base rend plus difficile la réduction des composés du silicium, plus facile celle des composés du manganèse, de plus, elle se combine à la majeure partie du soufre qui est ainsi éliminé, dans le laitier, à l'état de sulfure de calcium. On nomme les scories ainsi obtenues scories basiques, en raison de leurs propriétés.

Pour le calcul du fondant à ajouter, il existe deux méthodes : Celle de Mrazek (1) repose sur l'hypothèse que la silice et les bases se combinent dans le rapport de leurs poids moléculaires et que les diverses bases sont moléculairement équivalentes.

La méthode de Platz (2) consiste à estimer d'une part le poids total de silice et d'alumine, d'autre part le poids total des bases de formule générale RO et de poser le rapport $\frac{RO}{SiO^2 + Al^2O^3} = \frac{52}{48}$ pour la fabrication de la fonte blanche et de la fonte grise. En tenant compte de la chaux combinée au soufre, Ledebur (3) admet le rapport $\frac{RO}{SiO^2 + Al^2O^3} = \frac{51}{49}$. La différence fondamentale entre les deux procédés c'est que l'un suppose que l'alumine et la silice peuvent se remplacer mutuellement tandis que l'autre veut que ce soit l'alumine et la chaux. En d'autres termes Platz estime que l'alumine joue le rôle d'un acide tandis que, d'après Mrazek, elle joue le rôle d'une base. La manière de voir de Platz doit certainement être préférée à celle de Mrazek, mais nous allons essayer de montrer qu'elle n'est pas, non plus, tout à fait exacte.

Pour pouvoir démontrer quel est le rôle que joue l'alumine dans les scories des hauts fourneaux, il faut comparer avec le plus grand soin les résultats de fabrication obtenus avec un seul et même haut-fourneau, dans des conditions identiques, à l'exception des charges de fondant, et pendant des périodes aussi longues que possible. Les scories produites exclusivement à partir d'un minerai du Luxembourg renfermaient, selon l'espèce du minerai, de 16 à 20 % d'alumine. Grâce à mes analyses de fabrication, je puis actuellement donner des résultats s'appliquant à cette donnée générale et se rapportant à deux fondants renfermant des quantités d'alumine différentes. Bien que les différences ne soient pas si fortes que celles consignées dans les analyses effectuées par Platz, on peut dégager de ces expériences la solution de la question qui nous occupe.

Le haut-fourneau en expérience produisait du fer sans manganèse pour le four Thomas. Après une assez longue marche avec le même fondant, on changea de minerai, de sorte que la scorie devint plus pauvre en alumine. Comme base de notre travail nous comparerons ces deux sortes de scories, la plus riche (I) et la plus pauvre (II) en alumine. A chaque coulée de laitier, durant un mois, on prenait une tâte et l'on formait ainsi un échantillon qu'on analysait tous les dix jours. Pendant une expérience, qui durait un mois, on effectuait donc trois analyses et on en prenait la moyenne. On trouva ainsi les compositions moyennes suivantes :

	Scorie I riche en alumine	Scorie II pauvre en alumine
Acide silicique	30,97 %	32,05 %
Protoxyde de fer	1,28 »	1,20 »
Protoxyde de manganèse	0,49 »	0,46 »
Alumine	19,08 »	17,19 »
Chaux	45,12 »	46,54 »
Magnésie	2,44 »	2,03 »
Soufre	0,98 »	0,96 »

D'après Mrazek on calcule comme il suit le degré d'acidité de ces deux composés :

	Scorie I	Oxygène acide	Oxygène basique
SiO^2	30,97 × 0,5327 =	16,498	
FeO	1,28 × 0,2221 =		0,286
MnO	0,49 × 0,2255 =		0,110
Al^2O^3	19,08 × 0,4696 =		8,960
CaO (4)	43,41 × 0,2856 =		12,398
MgO	2,44 × 0,4000 =		0,976
Total		16,498	22,730

(1) *Jahrbuch d. Bergakademie zu Leoben. Pribram u. Chemnitz* XVIII, 282.
(2) *Stahl u. Eisen* **1892**, 2 — (3) *Handb. d. Eisenhüttenkunde*, II, Auf, 547.
(4) Après soustraction de 1,71 % CaO corresp. à 2,20 % CaS.

	Scorie II	Oxygène acide	Oxygène basique
SiO^2	32,05 × 0,5327 =	17,073	
FeO	1,20 × 0,2221 =		0,266
MnO	0,46 × 0,2255 =		0,104
Al^2O^3	17,19 × 0,4696 =		8,072
CaO (1)	44,87 × 0,2856 =		12,815
MgO	2,03 × 0,4000 =		0,812
Total		17,073	22,069

Pour l'échantillon I, le degré de silicatisation est donc $\frac{16,498}{22,730} = 0,726$ et, pour l'échantillon II, il est égal à $\frac{17.073}{22,069} = 0,773$. La scorie la plus riche en alumine est donc aussi, d'après ce calcul, la plus basique. Ce n'est cependant pas, en réalité, le cas, comme nous le montrerons par les résultats de fabrication et comme Platz l'a déjà prouvé par ses analyses. L'alumine n'est pas capable de remplacer la chaux et la basicité supérieure que le calcul que nous venons d'indiquer attribue à la scorie I provient uniquement de ce qu'elle renferme un excès de 2 % d'alumine sur la scorie II.

Étudions maintenant l'hypothèse d'après laquelle l'alumine peut remplacer la silice dans les scories des hauts-fourneaux ou, en d'autres termes, doit être considérée comme un acide. Nous aurons à faire le rapport de la somme Silice + Alumine à la somme des bases (moins la quantité de chaux combinée à l'alumine) et nous devons trouver $\frac{\text{bases RO}}{SiO^2 + Al^2O^3} = \frac{51}{49}$.

Pour la scorie I, on trouve ce rapport égal à $\frac{49,6}{50,4}$, pour la scorie II on déduit $\frac{50,5}{49,5}$. Ce dernier chiffre concorde mieux avec le rapport $\frac{51}{49}$ donné par Ledebur. D'après la manière de voir de Platz, la scorie I doit-être moins basique que la scorie II. Il nous reste à établir jusqu'à quel point cela est vrai. Pour cela nous considérerons les fontes fabriquées en même temps que ces scories. Pendant les deux mois d'expériences, le haut-fourneau devait donner de la fonte Thomas blanche sans manganèse, ne devant par conséquent pas dépasser une teneur donnée en soufre. On prélevait, à chaque coulée, une tâte où l'on dosait le soufre. Les conditions générales de fabrication, à part la différence de teneur en alumine des deux fondants, étant identiques, la quantité de soufre renfermée dans les fontes obtenues était propre à permettre de juger de la basicité des deux sortes de scorie. La teneur en soufre du fer obtenu en même temps que la scorie I était de 0,113 % (moyenne de 119 déterminations à raison de 4 coulées par jour pendant 30 jours). Celle de la fonte coulée en employant le deuxième fondant était de 0,115 % (moyenne de 155 déterminations à raison de 5 coulées pendant 30 jours). On peut faire abstraction de la différence de 0,002 % de soufre entre les deux fontes et dire que leur teneur en soufre était identique. Cette teneur en soufre dépendant de la basicité de la scorie nous devons donc dire que malgré les rapports $\frac{49,6}{50,4}$ pour la scorie I et $\frac{50,5}{49,5}$ pour la scorie II, la basicité de ces deux scories était la même. Abstraction faite de leur teneur en alumine, la composition des deux scories était sensiblement la même. De cela nous devons donc conclure que l'alumine n'a ni un caractère basique, ni un caractère acide, qu'elle joue le rôle d'une substance indifférente dans la scorie.

En effet, ne tenons pas compte de l'alumine, nous trouverons les compositions suivantes :

	Scorie I	Scorie II
SiO^2	38,10 %	38,58 %
FeO	1,58 »	1,44 »
MnO	0,60 »	0,59 »
CaO	55,51 »	55,92 »
MgO	3,00 »	2,44 »
S	1,21 »	1,11 »

Le rapport $\frac{SiO^2}{CaO} = 0,686$ pour la scorie I, 0,688 pour la scorie II, il est donc le même pour toutes les deux. C'est de là qu'il faut conclure que leur basicité est la même, comme cela ressort ainsi des teneurs en soufre des fontes obtenues. D'après ce que nous venons dire, le caractère basique de ces scories alumineuses dépend seulement de la présence d'un silicate basique de chaux dont nous allons étudier maintenant la formule.

I. Scorie riche en alumine, 0,98 % de soufre lié au calcium donnent 2,20 % de sulfure de calcium, correspondant à 1,71 % CaO, à retrancher de la quantité totale. Il reste 43,41 % CaO liée à la silice. Le poids moléculaire de la silice est 59,92, celui de la chaux 55,87. D'où :

SiO^2	30,97 : 59,92 = 0,517 = 2
CaO	43,41 : 55,87 = 0,777 = 3,005

C'est un silicate de chaux de formule 3 CaO. 2 SiO^2.

II. Scorie pauvre en alumine 0,96 % de soufre lié au calcium donnent 2,16 % de sulfure de calcium

(1) Après soustraction de 1,68 % CaO corresp. à 2,16 % CaS.

correspondant à 1,68 % CaO à retrancher de la quantité totale. Il reste 44,87 % de chaux liée à la silice.

SiO^2. . . . . $32{,}05 : 59{,}99 = 0{,}535 = 2$
CaO . . . . $44{,}87 : 55{,}87 = 0{,}803 = 3{,}002$

C'est encore le silicate 3 CaO, 2 SiO^2 composé de

SiO^2. . . . . 41,69 %
CaO . . . . 58,31 »

Ce silicate étant la cause des propriétés basiques de la scorie, on en conclut qu'en faisant abstraction de la chaux liée au soufre on doit trouver un rapport $\frac{CaO}{SiO^2} = \frac{58{,}3}{41{,}7}$.

Le rapport de Platz $\frac{\text{bases RO}}{SiO^2 + Al^2O^3}$ n'est, du reste, nullement constant, il varie avec la teneur en alumine. C'est ainsi que cet auteur donne en moyenne $\frac{48}{52}$ pour la fonte grise des hauts-fourneaux du Luxembourg et $\frac{45}{55}$ pour la fonte blanche. En d'autres termes la fraction $\frac{\text{bases RO}}{SiO^2 + Al^2O^3}$ décroît lorsque croît la teneur en alumine et inversement. C'est aussi ce dernier cas qui se produit lorsqu'il passe dans la scorie une forte quantité de protoxyde de fer ou de manganèse, la fraction $\frac{RO}{SiO^2 + Al^2O^3}$ augmente, sans que la scorie devienne plus basique au sens que nous entendons. Pour retrouver le rapport $\frac{RO}{SiO^2 + Al^2O^3} = \frac{51}{49}$, faut-il enlever de la chaux au fondant ? Non, car, dans la plupart des cas, on influerait ainsi sur la composition de la fonte. Aucun maître de forges ne contestera ce fait. Mais si l'on calcule le fondant, comme nous le montrerons plus bas par un exemple, sur la base du silicate 3 CaO, 2 SiO^2, le rapport de la chaux à la silice ne change pas, même si la proportion des protoxydes de fer et de manganèse augmente.

On peut conclure de ce que nous venons dire aux trois propositions suivantes :

1° La teneur en alumine d'une scorie basique ne la rend ni plus acide ni plus basique. 2° Le caractère basique d'une scorie dépend toujours de sa teneur en chaux non liée au soufre, cette teneur doit être suffisamment élevée pour qu'il puisse se former avec la silice existante le sesquisilicate 3 CaO. 2 SiO^2. 3° Conformément à la théorie de Ledebur, il faut considérer les scories basiques des hauts-fourneaux comme des sesquisilicates de chaux renfermant en solution, comme corps indifférents, l'alumine et les bases de formule RO existant à côté de la chaux.

Dans les scories qui se forment lorsqu'on fabrique de la fonte blanche ordinaire, on ne trouve plus ce rapport de la silice à la chaux ; elles renferment, en effet, plus de silice et moins de chaux. Voici la composition moyenne de la scorie obtenue lors du traitement d'un minerai du Luxembourg pour fer à puddler ordinaire.

SiO^2	36,78 %	CaO	37,08 %
FeO	2,72 »	MgO	2,23 »
MnO	0,74 »	S	0,48 »
Al^2O^3	19,50 »		

Le rapport de la silice à la chaux est ici tout différent de celui indiqué dans les scories basiques que nous venons d'étudier ; 0,48 % de soufre lié à la chaux correspondent à 1,08 % de sulfure de calcium ou à 0,84 % de chaux, à soustraire de la teneur totale. Il reste donc 36,24 % de chaux liée à la silice. Les rapport moléculaires sont donc :

SiO^2. . . . . $36{,}78 \times 59{,}92 = 0{,}613 = 1{,}00$
CaO . . . . $36{,}24 \times 55{,}87 = 0{,}648 = 1{,}05$

Cette combinaison possède donc la formule CaO. SiO^2, c'est un bisilicate. Si la teneur en chaux diminue encore, on peut concevoir que l'alumine et les bases de formule RO, soumises à l'influence prépondérante de la silice, perdent leur caractère neutre et prennent part, comme bases, à la formation de silicate. Le bisilicate CaO^2SiO^2 a la composition centésimale suivante :

CaO . . . . 48,25 %
SiO^2. . . . . 51,75 »

Dans la marche en fonte blanche à puddler, on pourrait donc poser le rapport $\frac{CaO}{SiO^2} = \frac{48{,}2}{51{,}8}$ en tenant compte, naturellement, de la chaux liée au soufre.

Comme nous l'avons déjà dit, il résulte de notre exposé une façon simple de calculer les fondants en ne tenant compte que du rapport de la chaux à la silice. Pour les scories basiques de la fabrication de la fonte pour four Thomas, il faut admettre le rapport $\frac{CaO}{SiO^2} = \frac{58{,}3}{41{,}7}$. Les scories des forges du Luxembourg et de la Lorraine renfermant en moyenne 31 % de silice doivent, pour qu'il se forme le silicate 3 CaO.2SiO^2, renfermer 43,34 % de chaux. Pour une teneur en soufre de 1 % il faut ajouter 1,44 % de chaux qui existera à l'état de CaS. La scorie devra donc renfermer, pour 31 % SiO^2, 43,34 + 1,44 = 44,78 % ou 45 % de CaO. En tenant compte de 1 % de soufre, on représenterait donc le rapport $\frac{CaO}{SiO^2} = \frac{58{,}3}{41{,}7}$ par le rapport égal $\frac{CaO}{SiO^2} = \frac{45}{31}$. Dans nos conditions de marche, la valeur de ce rapport est confirmée

par une expérience de plusieurs années. Il existe, en Lorraine, des minerais présentant une teneur en soufre plus élevée, les scories qui proviennent de leur traitement renferment une plus forte proportion de sulfure de calcium et le rapport $\frac{CaO}{SiO^2}$ est alors plus élevé : on le déterminera dans chaque cas particulier.

Pour terminer, nous donnerons, comme exemple, le calcul de la charge d'un haut-fourneau devant fournir de la fonte blanche OM Thomas. La composition des minerais et les rapports $\frac{CaO}{SiO^2}$ étaient les suivants :

Minerai de Belvaux

SiO^2	14,60 %	Mn^3O^4	0,60 %
Al^2O^3	6,16 »	P	0,87 »
CaO	6,40 »	Fe	33,32 »
MgO	0,74 »		

6,40 % de CaO équivalent, avec le rapport $\frac{CaO}{SiO^2} = \frac{45}{31}$, à $\frac{31 \times 6,40}{45} = 4,41$ % SiO^2. Il reste donc un excès de silice de $14,60 - 4,41 = 10,19$ %. Dans ce cas, on ne tient pas compte de la teneur du fer en silicium. Mais si l'on voulait obtenir une fonte à 2 % de silicium, par exemple, on ferait le calcul comme suit : 38,32 parties de fer équivalent à $\frac{2 \times 38,32}{100} = 0,77$ p. de silicium ou à $\frac{100 \times 0,77}{46,73} = 1,64$ p. SiO^2. Il reste donc un excès de silice de $14,60 - (1,64 \times 4,41) = 8,55$ %.

Minerai gris de Esch

SiO^2	8,01 %	Mn^3O^4	0,44 %
Al^2O^3	5,49 »	P	0,69 »
CaO	19,04 »	Fe	30,84 »
MgO	0,83 »		

8,01 % de SiO^2 équivalent, avec le rapport $\frac{CaO}{SiO^2} = \frac{45}{31}$ à $\frac{45 \times 8,01}{31} = 11,63$ % CaO. Il reste un excès de chaux de $19,04 - 11,63 = 7,41$ %.

Minerai calcaire rouge de Esch

SiO^2	5,15 %	Mn^3O^4	0,18 %
Al^2O^3	4,66 »	P	0,44 »
CaO	35,04 »	Fe	16,13 »
MgO	0,43 »		

5,15 p. de SiO^2 équivalent à $\frac{45 \times 5,15}{31} = 7,48$ p. de CaO. Il reste un excès de chaux de $35,04 - 7,48 = 27.56$ %.

Or, il faut ajouter à 50 parties de minerai de Belvaux et 50 parties de minerai gris de Esch une quantité de minerai rouge de Esch telle que la scorie qu'on obtiendra en traitant le mélange total présente le rapport $\frac{CaO}{SiO^2} = \frac{45}{31}$.

50 parties de minerai de Belveaux contiennent un excès de $\frac{50 \times 10,19}{100} =$	5,09 p. SiO^2
50 » » » » » nécessitent $\frac{45}{31} \times 5,09 =$	7,39 p. CaO
50 » » » gris de Esch contiennent un excès disponible de $\frac{50 \times 7,41}{100} =$	3,70 p. CaO
Il reste à fournir.	3,69 p. CaO

Le minerai rouge calcaire renfermant un excès de chaux de 27,56 %, il faudra en ajouter $\frac{100 \times 3,69}{27,56} = 13,4$ p. Pour fondre cette charge de 13,4 p. il faudra environ 45 parties de coke, renfermant 4,5 p. de cendres (1). Celles-ci renferment $\frac{4,5 \times 36,23}{100} = 1,63$ p. de silice en excès, équivalent à $1,63 \times \frac{45}{31} = 2,37$ de chaux.

(1) La composition des cendres de coke est la suivante :

SiO^2	50 %
Al^2O^3	15 »
CaO	20 »
Fe	10 »

Dans le rapport $\frac{CaO}{SiO^2} = \frac{45,1}{31}$, 20 parties de silice nécessitent $\frac{31}{45} \times 20 = 13,77$ p. SiO^2, il reste donc un excès de silice de $50 - 13,77 = 36,23$ p.

Pour fournir cette chaux il faudra prendre encore $\frac{2,36 \times 100}{27,56} = 8,6$ p. de minerai rouge. L'addition totale de minerai rouge sera donc de $13,4 + 8,6 = 22$ p.

La charge sera donc de

Minerai de Belvaux	50	41
» gris de Esch	50	41
» rouge calcaire	22	18
Total	122	100

La composition de la charge est la suivante :

	SiO^2	Al^2O^3	CaO	MgO	Mn^3O^4	Fe	P
Pour 50 parties de minerai de Belvaux	7,30	3,08	3,20	0,37	0,30	19,16	0,43
Pour 50 » » » gris de Esch	4,00	2,75	9,52	0,41	0,22	15,42	0,34
Pour 50 » » » rouge calcaire	1,13	1,03	7,71	0,09	0,04	3,55	0,09
Pour 50 » de cendres de coke	2,25	0,68	0,90	—	—	0,45	—
Total	14,68	7,54	21,23	0,87	0,56	38,58	0,86

La scorie obtenue renfermera :

SiO^2	14,68 = 32,19 %	MnO	0,26 = 0,57 %
Al^2O^3	7,54 = 16,54 »	FeO	0,46 = 1,01 »
CaO	21,33 = 46,77 »	S	0,46 = 1,01 »
MgO	0,87 = 1,91 »		

donnant le rapport $\frac{CaO}{SiO^2} = \frac{45}{31}$.

Sur la préparation au four électrique de l'alumine cristallisée et sur quelques produits secondaires de cette fabrication.

Par **M. W. H. Gintl.**

(*Zeitschrift für angewandte Chemie*, 1901, p. 1173.)

Ce sont Fremy et Feil, à l'usine de Saint-Gobain (C.R. **85**, 1029 et *Moniteur Scientifique*, janvier 1878) qui, les premiers, ont réussi à préparer artificiellement et en quantités un peu considérables, de l'alumine cristallisée. Ces auteurs utilisaient soit la réaction de la silice sur une aluminate fusible (aluminate de plomb), soit la réaction de la silice sur le fluorure d'aluminium fondu. Cette préparation a été reprise sur d'autres bases encore, en particulier par refroidissement lent d'alumine fondue. Ce procédé est devenu facile et l'industrie s'en est même emparée depuis que l'on sait obtenir facilement, grâce au four électrique et à l'aluminothermie, des températures auxquelles l'alumine et les substances qui en renferment fondent sans difficulté. On prépare sur une assez grande échelle de l'alumine cristallisée et l'on emploie comme émeri ces produits dont la dûreté est supérieure, dans certains cas, à celle du corindon naturel. On a même entrepris la fabrication de gemmes analogues au rubis et au saphir. Fremy et Feil avaient montré qu'on obtient des cristaux de même couleur que le rubis en ajoutant à la masse en fusion une faible quantité de bichromate de potasse et des cristaux de saphir en employant du bichromate de potasse et des traces d'oxyde de cobalt.

M. Hasslacher (*Zeits. f. ang. Chemie*, **1896**, 212), a étudié les applications techniques de l'alumine cristallisée artificiellement ; il fondait de l'émeri additionné d'un peu de charbon au four électrique, dans ces conditions, l'oxyde de fer, contenu en fortes quantités dans certaines sortes d'émeri, est réduit et le fer métallique se sépare en régule de la masse fondue. Celle-ci est de l'alumine plus ou moins pure qui cristallise par refroidissement et constitue une matière beaucoup plus dure que l'émeri original.

Goldschmidt (D. R. P. 96317) et Döllner (D. R. P. 97408) ont obtenu de l'alumine cristallisée par réaction de la poudre d'aluminium sur les oxydes métalliques et préparé ainsi du corindon artificiel. D'après Goldschmidt, lorsqu'on emploie de l'oxyde de chrome pour cette réaction on obtient, dans la masse, des cristaux présentant la couleur rouge du rubis. Hasslacher dit aussi avoir obtenu, dans les cavernes que présente la masse obtenue après fusion de l'émeri avec du charbon, des croutes cristallines présentant la coloration du saphir tandis que, dans d'autres cas elles étaient rougeâtres.

J'ai eu l'occasion, l'été passé, d'assister à des essais effectués dans une usine de Prague, essais ayant pour but l'obtention de matières très dures, destinées au polissage, par fusion de la bauxite. J'ai pu ainsi voir préparer un certain nombre de produits dont l'étude approfondie m'a paru intéressante.

On traitait diverses sortes de bauxites françaises et autrichiennes en les employant soit séparément, soit en mélange. On fondait, au four électrique, la substance broyée après l'avoir mélangée d'un peu de coke, de charbon ou de sciure de bois, suivant les cas et en l'additionnant d'une certaine quantité de sel marin. On employait un four analogue, comme forme, au four à fusion décrit par Borchers. La

sole et les parois en étaient faites de plaques de charbon maintenues par des feuilles de tôle et constituaient l'une des électrodes. Un trou de coulée permettait d'évacuer la masse fondue. Comme seconde électrode on se servait d'un prisme de charbon mobile dans le sens vertical. On opérait avec un courant alternatif à 100 volts. On commençait par abaisser l'électrode verticale de façon à faire jaillir l'arc électrique entre elle et la sole du jour, puis on commençait à charger le mélange en relevant l'électrode mobile au fur et à mesure de la fusion de celui-ci, jusqu'à ce que le four fût à moitié rempli.

Pendant la fusion, l'intensité moyenne du courant était d'environ 100 ampères, la tension d'environ 100 volts. Après la fusion on coulait le contenu du jour, il s'écoulait d'abord du métal fondu très fluide puis ensuite une masse plus épaisse qui, par refroidissement, donnait un bloc cristallin dont la coloration variait du gris au brun-gris rougeâtre. En brisant le bloc on trouvait presque toujours, dans les cavités qu'il présentait, d'assez gros cristaux, longs de plusieurs centimètres, larges de deux et plus qui étaient faiblement brillants et paraissaient gris ou brun-gris. Sous une faible épaisseur ils étaient translucides, brun clair ou presque incolores. On obtint aussi, en opérant avec une bauxite française très ferrugineuse, des cristaux d'un bleu magnifique translucides et même transparents. M. le Prof. Pelikan a bien voulu examiner ces cristaux au point de vue cristallographique ; ce sont des rhomboèdres hexagonaux, 0001 : 1011 = 57°,33', à un axe optique et négatif ; les cristaux bleus présentent les mêmes caractères. La mesure des angles des arêtes présente une très faible différence avec celle du corindon (d'après Dana 57°,34', 8" [Miller]), ce minéral est aussi à un axe optique et négatif. La densité des cristaux bruns est égale à 3,55 à 15°, celle des cristaux bleus à 3,81. La dureté des uns et des autres est presque identique à celle du corindon.

Pour déterminer la composition chimique, on étudia séparément chaque espèce de cristaux. Cette recherche présenta quelques difficultés ; la dureté et l'extrême cohésion de ces corps opposent de gros obstacles à leur réduction en poudre suffisamment fine. On ne put les briser que dans un mortier d'acier, on blutait la foudre obtenue pour en séparer les particules les plus ténues qu'on lavait et dont on séparait le fer, provenant inévitablement du mortier, au moyen d'un aimant. On effectuait la solubilisation du produit en le traitant, dans un creuset de platine, par du carbonate sodo-potassique fondu. D'autre part, pour déterminer les alcalis, on traitait la poudre par de l'acide sulfurique à 40°Bé où elle se dissolvait, lorsqu'elle était à un état de division suffisamment avancé, en assez forte proportion.

L'analyse qualitative démontra la présence, dans les deux espèces de cristaux, de silice, d'alumine, d'oxyde de fer, d'acide titanique, de protoxyde de manganèse, de chaux, de magnésie et de soude. L'analyse quantitative donna les résultats suivants :

a) Cristaux brunatres

Alumine	81,88
Oxyde de fer	0,79
Protoxyde de manganèse	0,50
Chaux	1,83
Magnésie	0,35
Soude	2,07
Acide titanique	0,65
Silice	12,28
Total	100,35

b) Cristaux bleus translucides

Alumine	66,35	70,18
Oxyde de fer	8,36	6,83
Protoxyde de manganèse	0,27	0,28
Chaux	1,67	1,25
Magnésie	0,64	0,58
Soude	5,02	4,95
Acide titanique	0,50	0,59
Silice	16,79	16,02
Total	99,60	100,18

Les échantillons des cristaux bruns provenaient de diverses fusions faites avec un mélange de deux bauxites, l'une, jaune, provenant de Styrie (1), l'autre, rouge, de France (2), les cristaux bleus de la fusion, d'une autre bauxite française (3). La composition de ces bauxites est indiquée dans le tableau suivant : les chiffres indiqués sont la moyenne de deux analyses concordantes :

	(1)	(2)	(3)
Alumine	68,69	64,75	62,70
Oxyde de fer	2,35	19,65	23,25
Protoxyde de manganèse / Chaux et magnésie	traces	traces	traces
Acide titanique	1,55	1,26	0,54
Silice	12,77	2,00	1,02
Perte à la calcination et eau	14,45	12,45	12,65
Total	99,81	100,11	100,16

Si l'on compare la composition des bauxites ou des mélanges de bauxites employés avec celle des produits cristallins obtenus par fusion, on doit en conclure que le coke ajouté et le carbone des électrodes exercent une action réductrice sur les composants les plus réductibles de la bauxite. Cette réduction s'exerce tout d'abord sur l'oxyde de fer et, dans une portion moindre, sur l'alumine même ainsi que, sans aucun doute, sur les autres composants. C'est ainsi qu'on peut s'expliquer la différence de composition de la bauxite brute et du produit fondu.

Cela devient évident pour le cas suivant : Le mélange à parties égales des bauxites (1) et (2) avait la composition moyenne :

Alumine	66,72
Oxyde de fer	11,00
Acide titanique	1,40
Silice	7,38
Perte à la calcination et eau	13,44

Avec des traces d'oxyde de manganèse, de chaux et de magnésie ce qui correspond, une fois la masse calcinée, à

Alumine	77,13
Oxyde de fer	12,71
Acide titanique	1,61
Silice	8,51

En tenant compte du fait que l'oxyde de fer a été réduit jusqu'à un reste de 0,79, les cristaux brunâtres devraient renfermer :

Alumine	87,68
Oxyde de fer	0,79
Acide titanique	1,83
Silice	9,69

L'analyse de ces cristaux a été indiquée précédemment.

Comment, même en tenant compte d'une réduction partielle de l'alumine et de l'acide titanique, réduction prouvée par l'étude de produits secondaires dont nous parlerons plus loin, comment expliquer l'accroissement de la teneur en silice et en chaux et l'apparition de soude ? Nous serons certainement dans le vrai en admettant que l'excès de silice et de chaux provient de l'action de la bauxite en fusion sur les cendres de coke, tandis que la soude a pris naissance à partir du chlorure de sodium que renfermait la masse. En faveur de cette idée, nous dirons que les gaz qui se dégagent lors de la fusion sentent l'acide chlorhydrique et le chlore.

Lorsqu'on compare la composition des cristaux bleus à celle de la bauxite (3) d'où ils proviennent, les rapports sont moins faciles à comprendre. Abstraction faite de l'eau et de la perte à la calcination cette bauxite renfermait :

Alumine	71,64
Oxyde de fer	26,56
Acide titanique	0,57
Silice	1,16

Ce qui donne, en tenant compte de la réduction de l'oxyde de fer jusqu'à la teneur de 6,33

Alumine	89,88
Oxyde de fer	6,33
Acide titanique	0,71
Silice	1,45

La teneur en silice est infiniment plus faible que celle des cristaux bleus obtenus lors de la fusion de cette substance.

Il faut, dans ce cas, admettre un rapport de silice, à partir des cendres du coke et du charbon des anodes, beaucoup plus considérable que dans le premier cas. La teneur notablement plus élevée en soude doit être attribuée, ici aussi, à une réaction entre la masse fondue et le sel.

En ce qui concerne les propriétés des cristaux obtenus suivant le procédé que nous avons décrit, il faut remarquer ce qui suit. Placés dans la flamme d'une lampe à souder ou d'un chalumeau, les cristaux bruns ne changent pas sensiblement de teinte, tandis que les cristaux bleus, exposés un certain temps en petits fragment à l'action d'une flamme oxydante deviennent d'abord plus clairs et ensuite brun-gris. Réduits en poudre fine ou en poussière les cristaux bruns paraissent presque blancs, les cristaux bleus donnent une poudre gris bleu passant au blanc, sale par calcination.

Voici quelques observations sur la résistance de ces produits aux agents chimiques. Les cristaux ou leur poudre sont fortement attaqués par l'acide sulfurique de dilution moyenne (40°Bé) ; la poudre se dissout en forte proportion dans cet acide, si l'on chauffe longtemps ; il reste un résidu riche en silice et en acide titanique et contenant aussi de l'alumine. L'acide chlorhydrique ni l'acide nitrique n'ont guère d'action, même à chaud. L'acide fluorhydrique ne dissout pas complètement les cristaux même après un contact assez prolongé. La substance réduite en poudre est presque totalement décomposée par le bisulfate de potasse, on obtient un résidu de silice. Par fusion avec les alcalis ou mieux avec les carbonates alcalins, la dissolution se fait complètement. Tous ces désagrégeants n'agissent facilement que lorsque la substance est finement pulvérisée, sans cela elle résiste énergiquement Nous avons observé qu'on pouvait dissoudre les portions qui étaient restées insolubles en les pulvérisant à nouveau avant de les retraiter. Leur composition n'est pas identique à celle des cristaux, elles ne renferment le

plus souvent que de l'alumine. On peut conclure de ce fait que ces cristaux ne sont pas un composé homogène, un silicate d'alumine et de soude très basique. Il est beaucoup plus vraisemblable qu'ils sont constitués par des cristaux d'alumine pure séparés par de minces feuillets d'un silicate d'alumine et de soude, renfermant des quantités variables d'oxydes de calcium, de magnésium, de fer et de manganèse et qu'on peut séparer mécaniquement les deux composés.

Il semblait intéressant d'étudier la cause de la coloration bleu-indigo sous une forte épaisseur, bleu-saphir pour les feuillets, des cristaux translucides.

Si l'on tient compte des résultats de Fremy et Feil et de l'idée très répandue que le saphir doit sa coloration au cobalt qu'il renferme, il semble naturel d'attribuer cette belle coloration à quelques traces de cobalt. On analysa donc les cristaux bleus, on employant d'assez fortes quantités de matière, en vue d'y rechercher le cobalt mais, malgré le soin minutieux mis à ce travail, on ne put déceler même des traces de ce métal. De même, on ne trouva pas de chrome en effectuant l'analyse sur une plus forte quantité de substances. Il ne restait donc qu'à admettre que la coloration bleue caractéristique de ces cristaux est due aux oxydes inférieurs du titane. On ne peut prouver directement leur existence dans le minerai, mais on peut extraire des quantités pondérables d'acide titanique des produits de sa désagrégation. On sait, en effet, que le titane donne deux oxydes inférieurs colorés en bleu ; l'un le sesquioxyde Ti^2O^3 a été préparé par Ebelmen (*Journ. Prakt. Chem* **45**, 76) en réduisant l'acide titanique dans un courant d'hydrogène, l'autre étudié par Von der Pfordten (*D. Chem. Ges.* **1884**, 727) a pour formule Ti^3O^5 ou Ti^7O^{12}. On sait aussi que, dans une flamme fortement réductrice, l'acide titanique peut, dans certaines circonstances, donner une coloration bleue aux perles de borax ou de phosphate. Il n'est pas douteux que, lors de la fusion au four électrique de la bauxite, les agents réducteurs et la température élevée constituent des conditions très favorables pour une transformation de ce genre de l'acide titanique. On peut donc bien considérer comme établi que ce sont des oxydes inférieurs du titane qui donnent aux cristaux d'alumine la coloration bleue que nous avons observée.

On s'appliqua à contrôler la justesse de cette conclusion et à vérifier que des oxydes inférieurs de ce genre pouvaient se dissoudre dans l'alumine fondue avec une coloration bleue. Dans ce but on fondit au four électrique, en employant une sole de charbon, de l'alumine pure, de l'alumine renfermant des alcalis et enfin des silicates d'alumine avec de l'acide titanique. Nous sommes arrivés à obtenir ainsi, notamment avec l'alumine renfermant des alcalis, des produits de fusion présentant nettement une coloration bleue aux endroits où ils avaient été en contact direct avec le charbon. Nous pensons donc être fondés à admettre que ce sont les oxydes inférieurs du titane qui donnent leur coloration bleue aux cristaux d'alumine obtenus dans certaines fusions. Comme conséquence de cette conclusion, on peut se demander si ce n'est pas à la même cause qu'il convient d'attribuer la coloration du saphir naturel.

Il y a plus de raisons pour cette hypothèse que contre. A notre connaissance, on n'a jamais pu établir la présence du cobalt dans les saphirs, alors qu'ils renferment fréquemment du titane. D'autre part les saphirs chauffés longtemps à l'air perdent peu à peu leur couleur bleue pour devenir jaune-clair, ce qui est bien plus explicable si l'on admet que ce sont des oxydes inférieurs qui se transforment en acide titanique, qu'avec n'importe quelle combinaison du cobalt. En poursuivant cette idée on pourrait aussi attribuer la coloration rouge du rubis à sa teneur en acide titanique et en fer. S'il est, en effet, établi qu'on obtient des cristaux d'alumine colorés en rouge tirant sur le violet quand on fabrique le chrome par le procédé Goldschmidt et que cette coloration provient, sans doute possible, du chrome, si les cristaux de Frémy et Feil doivent leur apparence de rubis à la même cause, il n'en est pas moins vrai que l'on n'a pas encore établi, d'une façon indiscutable, la présence du chrome dans le rubis naturel. Les essais comparatifs de Rinne (*Jahrb. f. Mineral. u. Paleontol.*, 1900, I. 168) sur la façon dont se comportent, quand on les chauffe, les rubis naturels et les rubis artificiels, permettent aussi de mettre en doute que la coloration des premiers soit due au chrome. On sait, par contre, que l'acide titanique en présence du fer, peut, dans une flamme de réduction, donner des verres colorés en rouge. Ces verres paraissent jaunes lorsqu'ils sont chauffés et reprennent leur coloration par refroidissement.

Cette question m'a d'autant plus intéressé que j'ai trouvé, dans le produit de fusion d'une bauxite absolument exempte de chrome, des particules d'alumine fondue présentant une magnifique coloration rouge-rubis.

Je me propose de poursuivre cette étude en examinant des rubis et des saphirs naturels.

Comme nous l'avons dit plus haut, lors de la coulée de la masse en fusion il s'échappe tout d'abord une quantité, plus ou moins forte suivant la nature de la substance employée, d'un métal très fluide. Par refroidissement, on obtient une masse métallique gris de fer qui, en règle générale, a une cassure finement grenue, néanmoins la cassure est parfois grossièrement grenue et de couleur gris clair. Ce métal est cassant, dur, fortement magnétique, sa densité oscille entre 6,75 et 6,78 à 15°. Souvent des endroits isolés de la surface, exposés à l'accès de l'air durant le refroidissement, sont recouverts d'une couche rouge-cuivre brillante comme du métal.

Cette couche, toujours très mince, est fortement adhérente ; elle ne peut être séparée du métal que par dissolution de celui-ci dans l'acide chlorhydrique où elle-même est insoluble. On obtient ainsi de petites écailles rouges mélangées à certaines portions restées insolubles du métal.

L'analyse de cette substance, dont on n'a obtenu que quelques milligrammes, à un état de pureté suffisant, montra qu'elle renfermait du titane et de l'azote comme composants principaux et, en outre, des traces de fer, de silicium et de carbone. Nous n'avons pu établir si le carbone était propre à cette substance ou provenait du graphite que renferme le métal même et qui reste insoluble aussi lors du traitement à l'acide chlorhydrique. Nous avions trop peu de substance à notre disposition pour élucider ce point, mais je me propose de l'étudier à nouveau sur une masse de substance plus considérable. On ne peut donc pas décider si ce composé rouge est de l'azoture ou du cyanure de titane.

L'analyse du métal même montre qu'il renfermait du fer, du manganèse, de l'aluminium, du car-

bone, du silicium, du phosphore et du titane. Un échantillon moyen, préparé à partir de divers morceaux du métal, a donné les résultats suivants :

Fer	83,15 $^0/_0$
Manganèse	0,17 »
Aluminium	0,35 »
Carbone	1,44 »
Silicium	13,94 »
Phosphore	0,54 »
Titane	0,24 »
Soufre	traces »
Total	99,83 $^0/_0$

Le carbone est en partie combiné, en partie à l'état de graphite. La moyenne de ces deux déterminations a donné, comme teneur en graphite, 1,05 $^0/_0$.

Ce métal est donc du fer riche en silicium, il doit prendre naissance par réduction de l'oxyde de fer, de la bauxite et des cendres, du coke, d'où provient aussi le phosphore qu'il renferme.

A côté de ce métal, on trouve encore, dans les cavités de la bauxite fondue, un autre produit métallique. On trouve souvent des inclusions, grosses comme un pois ou une noisette, de forme arrondie irrégulière, à aspect métallique et dont la surface présente des traces nettes de cristallisation. Elles sont, le plus souvent, jaune-laiton ou vertes et, par places, rougeâtres.

C'est un produit cassant, facile à broyer ; à la surface des cassures on peut reconnaître des faces cristallines de plusieurs millimètres de dimensions, ces cassures sont presque blanches et ont l'éclat métallique. Les cristaux isolés semblent, par les caractères de certaines de leurs faces, appartenir au système hexagonal (on n'a pu faire de détermination cristallographique) ; leur poids spécifique varie entre 3,16 et 3,25 à 15° ; ils ne sont pas attirés par l'aimant.

Plongés dans l'eau ces fragments donnent lieu, à froid, à un faible dégagement gazeux qui augmente lorsqu'on chauffe ; néanmoins la quantité de gaz formé est toujours très faible. Ce gaz est un hydrocarbure ; mais la quantité trop minime qu'on en a pu recueillir n'a pas permis de discerner si c'était du méthane ou un autre composé. L'acide chlorhydrique dilué attaque fortement ces cristaux et les dissout en grande partie, en même temps il se produit un abondant dégagement de gaz. L'acide chlorhydrique concentré les dissout plus difficilement, l'acide nitrique ne les attaque guère. L'acide sulfurique concentré et chaud les dissout en partie en donnant de l'anhydride sulfureux, tandis que l'acide dilué, comme l'acide chlorhydrique, les dissout facilement, surtout à chaud. Les solutions chaudes de soude et de potasse dissolvent la plus grande partie du métal avec dégagement gazeux.

Ce composé est infusible au feu de forge.

L'analyse de ce métal, le plus possible séparé de la scorie adhérente, montre qu'il est composé de fer, d'aluminium, de silicium, de carbone, de titane, de sodium et d'un peu de calcium, de cuivre, de soufre et d'azote dans les proportions ci-dessous :

Aluminium	61,38 $^0/_0$	Sodium	1,68 $^0/_0$
Fer	12,76 »	Calcium	0,72 »
Silicium	18,80 »	Cuivre	0,46 »
Carbone	1,79 »	Soufre	0,59 »
Titane	1,85 »	Azote	traces »

Sa composition et la façon dont se comporte ce produit métallique montrent que c'est de l'aluminium ferrugineux mélangé de silicium, de titane et de carbure d'aluminium (l'existence de ce dernier composé est rendue probable par la réaction avec l'eau). Les teneurs en sodium, en calcium et en partie en silicium doivent être attribuées aux restes de scorie qu'on n'en a pu séparer. Ce métal doit certainement prendre naissance par suite d'une réduction plus avancée, due à des circonstances spéciales, de la bauxite. Le cuivre a certainement une origine accidentelle, des fragments du câble d'amenée du courant tombés dans le four, par exemple. Il est vraisemblable que cette très énergique réduction a lieu au voisinage immédiat des électrodes, là où la température est la plus élevée.

Pour terminer la description de ces produits, je dirai encore qu'on trouve, dans les cavités de la masse d'alumine fondue, des grains assez petits d'une belle couleur rouge-rubis ou bleue. Ce sont des corpuscules du même métal cristallin dont nous venons de parler. Ils sont enveloppés d'une couche très mince, transparente, à texture microcristalline, rouge, bleue ou verte (couleur résultant du jaune du métal et du bleu de la couche). Autant qu'on a pu analyser cette enveloppe, très difficile à séparer du métal sous-jacent, elle a paru composée essentiellement d'alumine.

J'espère disposer bientôt d'une quantité suffisante de ces derniers produits de façon à pouvoir en étudier plus à fond la composition.

La fabrication des charbons électriques.

Par **M. E. Brandt.**

(*Chemiker Zeitung*, 1901, p. 980.)

On n'a publié jusqu'ici que peu de renseignement sur la fabrication des charbons pour les usages électriques. C'est pourquoi j'indiquerai ici la fabrication de ces diverses sortes de charbons et donnerai, à grands traits, la description de cette industrie.

On entend par charbons électriques, les crayons de charbon pour l'éclairage par les courants alternatif et continu, les charbons pour les piles de tous genres et de toutes dimensions, les charbons pour microphones, pour balais de dynamos, pour électrodes dans l'électrolyse par voie humide ou ignée, pour fours électriques, etc.

La matière première, charbon quelconque, est broyée, agglomérée à l'aide d'un agent liquide, moulée à la forme et aux dimensions voulues puis soumise, à l'abri de l'air, à l'action d'une température élevée : on obtient ainsi, par carbonisation, des masses plus ou moins cohérentes et plus ou moins poreuses. La température du four où on les cuit doit être suffisante pour que la carbonisation soit aussi complète que possible ; c'est de là, en effet, que dépend leur résistance aux divers agents extérieurs. Si la température est trop peu élevée, la conductibilité électrique est trop faible. Le charbon doit rendre, au choc, un son métallique.

Comme matière première on emploie toutes sortes de charbons, mais les plus purs possible, soit les houilles, soit les cokes ; l'anthracite, le charbon de cornue, les cokes, le noir de fumée, le graphite, le charbon de bois, d'autres corps organiques encore peuvent être utilisés pour cette fabrication. En tous cas, ils doivent renfermer le moins possible de matières étrangères et contenir très peu de cendres. On choisit les matières premières d'après les propriétés que doit posséder le charbon, conductibilité plus ou moins forte, dureté, porosité plus ou moins grande. Les agglomérants employés varient d'une usine à l'autre et sont considérés comme secrets de fabrication. On les choisit évidemment d'après le but auquel sont destinés les charbons, mais aussi d'après leur prix.

Nous décrirons d'abord la fabrication des charbons destinés aux lampes à arc pour courant continu ou alternatif Comme matière première, on emploie, mélangé à un peu de charbon de bouleau, un noir de fumée qu'on prépare spécialement dans certaines fabriques, on y ajoute,pour les qualités inférieures, du charbon de cornue, du coke de pétrole, etc. On ne pratique pas jusqu'ici, à ce que nous savons, la fabrication en grand à partir des houilles un peu pures, de l'anthracite, par exemple; l'élimination des impuretés, en particulier de la silice par l'acide fluorhydrique, présente de grandes difficultés Les réparations des machines attaquées par cet acide grâce aux fuites des canalisations, etc., rendent le procédé cher et amènent des troubles dans la fabrication, de plus, la qualité des produits ainsi obtenus laisse passablement à désirer. Peut-être existe-t-il encore d'autres procédés, par exemple, basés sur l'emploi auxiliaire du courant électrique. La première opération consiste à moudre le noir de fumée arrivé par sacs, afin de lui donner une finesse suffisante pour qu'on puisse ensuite le comprimer énergiquement ; cette manutention demande passablement de surveillance ; c'est d'elle, en partie, que dépend la courbure et la rupture des charbons dans le four à haute température où ils seront ensuite portés. La mouture du charbon se fait dans une installation analogue aux minoteries modernes. Les meules sont en fonte d'acier, elles portent des alvéoles sur leurs circonférences de contact et sont fortement pressées l'une contre l'autre. En outre, elles peuvent être chauffées à l'aide d'un dispositif à vapeur. On a essayé, avec de plus ou moins bons résultats, d'employer tel quel, dans la fabrication, le carbone ainsi obtenu ; mais, en général, on est revenu de ce mode de faire, les charbons obtenus se courbaient et se crevassaient trop facilement au four et l'on avait ainsi trop de déchets. On s'est arrêté au procédé suivant : Le carbone broyé est additionné de goudron de houille et pétri dans un mélangeur. La masse est alors portée à la presse et moulée en crayons à l'aide d'un piston mu par une presse et pénétrant dans un cylindre. Les crayons obtenus sont alors soumis, dans un four au gaz de gazogène à l'abri de l'air, et portés ainsi à la température du rouge-blanc. Ils sont alors constitués par une masse très compacte qui est broyée à nouveau et réduite en poussière. Ce broyage s'effectue soit directement à l'aide d'une meule tournante garnie de bois pour éviter tout mélange de parcelles de fer, soit par passage préalable au concasseur ou au moulin à boulets en terminant à la meule.

Ce dernier procédé n'est pas à préférer car, avec lui, le mélange de parcelles ferrugineuses au carbone est plus facile et il faut ensuite les éliminer, soit par un lavage à l'acide chlorhydrique, soit à l'aide d'un séparateur magnétique. La poussière est passée à travers des tamis successifs pour l'amener au degré voulu de finesse puis mise en sacs. C'est elle qu'on repassera au mélangeur et qu'on additionnera de nouveau de goudron.

Le goudron qu'on emploie doit être exempt de fer et d'eau et n'être pas trop épais, tel que celui qu'on obtient dans les usines à gaz. En tous cas, il faut à tout prix éviter toute impureté pour cette fabrication. On conserve le goudron dans un grand réservoir en terre, muni de tuyaux de chauffage et on l'envoie, à l'aide d'une pompe à goudron, aux endroits voulus. Il laisse ainsi, dans le réservoir, déposer ses impuretés et, grâce au serpentin de chauffage, l'eau s'en élimine à l'état de vapeur. Le goudron est envoyé continuellement et à chaud sur la poussière de charbon en jets fins ou bien à l'aide d'un pulvérisateur grossier. Il faut apporter le plus grand soin à ce que le mélange soit bien homogène. C'est à partir de cette masse qu'on fabrique enfin les charbons. Il est très important que l'air en soit aussi bien éliminé que possible, aussi presse-t-on soigneusement la matière, puis la fait-on passer à travers une filière analogue à celles employées en céramique, à l'aide d'une presse hydraulique. Le cylindre obtenu est alors coupé en morceaux de la longueur voulue. Suivant qu'on veut obtenir des charbons

homogènes pleins ou creux, on ajoute préalablement au mélange un peu d'acide borique qui doit être mélangé d'une façon très intime et régulière à la masse. L'acide borique a pour effet d'entraîner avec lui les cendres qui se forment durant la cuisson et de les éliminer sous forme de globules, comme dans la fabrication des bougies. Quoi qu'il en soit les crayons obtenus sont saupoudrés de graphite, pour éviter qu'ils se collent les uns aux autres, réunis en paquets de 1 000 à 1 500 millimètres de long et de 200 à 300 millimètres de diamètre et portés au four.

Outre divers systèmes de fours chauffés directement à l'aide de houille ou de coke, ceux de M. Meisser, ingénieur à Nuremberg, ont acquis une certaine réputation auprès de fabricants de charbons. Qu'on se représente des chambres successives placées sur deux séries et séparées les unes des autres par des parois perforées en terre réfractaire. La sole de ces chambres est en dessous du niveau du sol à une profondeur égale à leur hauteur. Les chambres sont garnies de briques réfractaires et disposées de telle sorte que les gaz de la flamme les entourent complètement chacune. Par des ouvertures percées dans la sole et les parois les gaz pénètrent ensuite à l'intérieur des chambres. La surface de chacune de celles-ci est d'environ 1,7 à 1,8 m.q., leur hauteur, de 2 mètres. Le dispositif est combiné de façon que le gaz arrive dans une chambre sous une faible pression et s'y mélange avec l'air nécessaire à sa combustion ; les produits de la combustion passent alors dans les chambres suivantes à travers les parois perforées. Ainsi, c'est la chambre suivant immédiatement l'amenée du gaz dont la température est la plus élevée, la température des autres chambres est de plus en plus basse. On peut ainsi, ce qui est indispensable, élever d'une façon très progressive la température de la charge du four. L'air nécessaire à la combustion est introduit par la dernière des chambres ; il est porté ainsi à une température très élevée au moment de la combustion et, en même temps, les dernières chambres sont encore refroidies. Les produits de combustion et les produits volatils dus à la carbonisation du goudron sont évacués sur la cheminée. Une partie des produits de distillation du goudron se condense en masses dures dans les canaux placés sous les chambres, d'où on les extrait de temps à autre. Il est très difficile de récupérer totalement ces produits de distillation ; on y a, cependant, bien souvent pensé. Lorsque la cuite est suffisante dans une chambre, on amène la suivante à la température voulue en changeant les orifices d'admission du gaz, puis après l'avoir séparée au moyen d'un registre et laissé refroidir, on vide la première chambre de son contenu et on la charge à nouveau. On emploie avec beaucoup de succès le gaz des générateurs, préparé avec de la houille à gaz de bonne qualité, tant au point de vue de la qualité des charbons qu'à celui de la conservation du matériel réfractaire. On peut aussi employer le gaz à l'eau. On place les paquets de charbons dans des creusets réfractaires qui peuvent supporter 6 à 12 ou 15 cuissons et, pour empêcher que les charbons ne brûlent sous l'action directe des gaz, on remplit tous les espaces libres entre eux de poussière de coke. Les usines fabriquent elles-mêmes leurs creusets à l'aide de leurs mélangeurs, broyeurs et presses hydrauliques à creusets. Ceux-ci sont hauts de 500 à 1 500 millimètres, larges de 200 à 300 millimètres et ont des parois de 30 millimètres environ d'épaisseur. Ils sont constitués par diverses sortes d'argile mélangées de kaolin. Il est évident qu'on utilise à nouveau les déchets de vieux creusets d'autant plus que, par cuisson, ils acquièrent de meilleures propriétés. Les creusets remplis sont placés par séries dans le four de telle façon que les gaz en combustion puissent les lécher complètement Toute la chambre est ensuite fermée au moyen d'un couvercle formé de terre réfractaire maintenue par des fers à T. Pour pouvoir suivre la progression de la température dans les chambres on place sur les creusets des montres à point de fusion déterminé et on les observe à travers de petits regards placés dans le couvercle. La durée de la cuisson varie de 8 à 10 et à 15 jours suivant le but qu'on se propose d'atteindre Dès que la cuisson est près d'être finie dans une chambre, c'est-à-dire dès que le gaz est près d'y arriver, il faut suivre avec soin la température. Une fois la dernière montre fondue, on ouvre peu à peu les canaux sur la chambre suivante, on laisse refroidir lentement, puis on décharge pour recharger ensuite. On dirige les crayons de charbons et les déchets sur l'atelier de découpage et l'on emploie à nouveau la poussière de coke après en avoir enlevé la couche supérieure qui est en partie brûlée. On coupe facilement les charbons à l'endroit voulu en les frappant légèrement avec un couteau. On polit et on appointit ensuite les extrémités sur une meule de carborundum ou au moyen de machines spéciales opérant automatiquement. On remplit la mèche, soit à la main, soit à l'aide d'une machine spéciale, d'un mélange de déchets de charbons de même espèce et de silicate de soude. Ce dernier point est très important car, une fois les charbons polis, on les place dans un four à température moyenne et il faut que la mèche soit absolument homogène et adhérente aux parois de l'âme du charbon. Les consommateurs n'achètent que les charbons les plus rectilignes possibles, aussi est-on forcé de les trier. La plupart des machines à trier sont faites de telle sorte qu'elles brisent simplement les charbons courbés et les éliminent d'un côté, tandis que les charbons droits sortent d'un autre et sont immédiatement empaquetés. On prend de temps à autre un charbon pour l'étudier, dans la lampe à arc, aux points de vue de sa combustion, de sa teneur en cendres, de son intensité et de sa coloration lumineuse et de son spectre.

Nous allons maintenant étudier les charbons pour piles galvaniques, pour parafoudres, pour microphones et pour balais de dynamos.

Dans la fabrication des charbons pour piles galvaniques on emploie beaucoup le charbon de cornue, en tant qu'il ne s'agit que de constituer un simple conducteur.

Cette substance est très poreuse et offre ainsi une grande surface aux gaz qui se dégagent dans les éléments. Mais il serait trop coûteux de l'employer seule, procédé suivi généralement au début et même dans quelques usines électrochimiques. Aussi concasse-t-on les morceaux de charbon de cornue, après en avoir brossé la surface pour en éliminer la poussière, le fer et la terre et le mélange-t-on avec des qualités de charbon meilleur marché, en y ajoutant du graphite (graphite de Ceylan) pour ramener la conductibilité à une valeur suffisante. Quand on veut obtenir une substance excessivement poreuse, on additionne encore le mélange de sels (en particulier de sel ammoniac), de sciure ou de morceaux de bois, qui se vaporisent ou se carbonisent sous l'action de la chaleur.

Pour les simples conducteurs, tels que les charbons employés dans les piles Leclanché, on emploie du coke à bas prix, exempt cependant de fer, et on y ajoute du graphite de Ceylan. On peut employer à cet effet les produits déposés dans les chambres à poussières des moulins, des divers concasseurs, des tamiseurs, etc. Comme, dans la préparation mécanique du coke, celui-ci se mélange de fer, on le fait passer sur des séparateurs magnétiques, car, là aussi, le fer est un inconvénient.

La marche de la préparation des charbons pour piles galvaniques est, en gros, la suivante : On concasse d'abord les cokes à la grosseur voulue dans des moulins à boulets dont les tamis sont revêtus de bronze. On broie les diverses qualités soit ensemble, dans les proportions voulues, soit séparément et on les met en sacs. Les moulins à boulets sont très propres à cette manutention car la matière première est en morceaux atteignant la grosseur de la tête d'un enfant et doit être rendue au degré de finesse voulu, sans trop de poussière. Après concassage on porte au séparateur magnétique puis au mélangeur où l'on ajoute la quantité voulue de goudron. Le mélange ne se faisant pas suffisamment intimement dans cette machine en raison de la grossièreté du grain, on fait ensuite passer la masse dans un moulin dont la meule et l'auge sont en fonte d'acier. La matière est ensuite tréfilée puis comprimée dans des moules de forme déterminée. Les morceaux obtenus sont alors saupoudrés de graphite pour éviter qu'ils se collent les uns aux autres, coupés à la longueur voulue, en tenant compte du raccourcissement à la cuisson, puis finis à la main ou à la machine, percés ou préparés de façon à recevoir les bornes de courant. On ne peut pas, le plus souvent, introduire dans les fours des faisceaux de longs charbons. Il est préférable de les couper au préalable à la longueur voulue ou à un faible multiple de celle-ci, car les gaz qui se dégagent des paquets de charbons rectangulaires, lors de la cuisson trouveraient difficilement une issue et il résulterait de ce fait une marchandise présentant des fractures, des soufflures ou qui ne serait pas rectiligne. Il en est autrement pour les charbons cylindriques, les intervalles vides des paquets ne sont remplis que de poussière de coke n'offrant qu'une faible résistance aux gaz. Une fois cuits les charbons sont nettoyés et polis.

Pour que les acides n'arrivent pas, par capillarité, aux bornes d'arrivée du courant, on paraffine les charbons au voisinage de ces bornes. On porte les charbons à une température d'environ 200° et on les plonge à une hauteur de 30 à 40 millimètres dans un mélange de paraffine et de gomme laque, on les y laisse imbiber et on les nettoie soigneusement ensuite.

On fabrique les charbons pour éléments galvaniques en un grand nombre de types différents. On prépare les charbons creux au moyen d'une presse à poinçon puis, comme le plus souvent, la partie supérieure doit être fermée et munie d'une tête pour recevoir la borne, on les place dans un moule d'acier convenable et on les soumet à l'action de la presse hydraulique. Certains mélanges ne peuvent être préalablement traités à la presse à poinçon. On en place alors une quantité déterminée par des expériences antérieures dans un moule d'acier et on comprime avec une petite presse hydraulique.

C'est aussi à ce genre de charbons que se rattachent les électrodes à dépolarisant solide, comme celles à base de bioxyde de manganèse qui servent de positif dans les piles Leclanché. On prépare ces charbons en les cuisant faiblement pour ne pas détruire les propriétés du bioxyde de manganèse ou en régénérant, en quelque sorte, ce composé. Dans ce but, on additionne le mélange d'une certaine quantité de gomme laque. Pour certains éléments, on comprime le carbone sans introduire d'agglomérant et on l'entoure ensuite de bandes de toile pour le maintenir compact.

On emploie souvent, surtout pour protéger les stations télégraphiques, des charbons dits pour parafoudre. Leur préparation est analogue à celle des précédents mais leurs dimensions sont plus faibles. On en trouve de toute espèce : lisses, côtelés, rayés, à cannelures obliques, anguleux ou à arêtes arrondies, etc. Au sortir de la presse on les enduit de graphite, on les coupe à la longueur convenable, assez faible toujours, puis on les place par couches alternées avec du coke pulvérisé dans de petits creusets. Une fois les charbons cuits ils sont polis, à grand renfort de temps et de soin, par des machines de précision. Les parties à emboîter doivent être travaillées avec beaucoup de soin, la cuisson même doit être attentivement surveillée, car la surface des extrémités ne peut être repolie ultérieurement et ses dimensions doivent être exactes au 1/10 de millimètre.

Pour les collecteurs des dynamos, le charbon présente certains avantages sur le cuivre. La seule infériorité est qu'il faut adopter une section des frotteurs plus forte. Un bon charbon pour collecteur ne doit pas être trop dur car il userait le collecteur, ni trop mou car il se produirait, grâce au dépôt de charbon, des étincelles et même des courts-circuits. En outre, les charbons doivent être bons conducteurs, afin qu'on puisse diminuer la section des frotteurs et ne pas se rompre au choc, si l'on veut, par exemple, pouvoir les employer pour les moteurs des tramways électriques. Le mélange ne doit donc être ni trop ni trop peu pulvérisé. On emploie, pour cette fabrication, les produits les plus divers : le coke, l'anthracite, la houille grasse à cause des agglomérants qu'elle renferme et à cause de la dureté qu'elle acquiert à la cuisson, à ces composés on ajoute du graphite pour élever la conductibilité, des agglomérants, de l'huile, des produits pour augmenter la dureté, etc. Un bon mélange se fait avec de la houille grasse, du carbone, du noir de fumée, du graphite et du goudron ; on ajoute aussi de l'acide borique comme pour les charbons destinés à l'éclairage. Pour obtenir des charbons mous, on ajoute plus ou moins de ces substances, pour les charbons durs on additionne le mélange d'huile ou de « graphite de goudron ». Ce produit n'a aucun rapport avec le graphite, il est retiré du goudron. Dans la distillation de la houille il y a entraînement mécanique d'une certaine quantité de coke, et ce coke est très pur. On retire ce carbone du goudron par dissolution de ce dernier et filtration ou par tout autre procédé, mais en laissant mélangée au coke récupéré une certaine proportion de produits goudronneux. La masse obtenue devient, par cuisson au four, dure comme du verre, tout en restant poreuse. On ne doit même pas en employer une trop forte proportion dans le mélange servant à la fabrication des frotteurs, sous peine de les rendre cassants et trop poreux. Là encore le début de l'opération s'effectue au mélangeur et il faut prendre grand soin que la masse devienne absolument homogène. Le mélangeur seul n'est pas suffisant, il faut terminer le travail dans un moulin à meule. Toute cette opération de-

mande beaucoup d'expérience et de savoir-faire, car la masse employée est relativement solide. Le graphite de goudron additionnel nécessite une surveillance constante car, à une certaine température, il adhère aux organes de la machine et ne peut en être enlevé que très difficilement.

Au sortir de la presse, les charbons sont coupés à la longueur voulue, passés à un laminoir qui les nettoie et affile les angles, puis marqués à la marque du fabricant. Pour le reste, ils sont traités comme les charbons pour parafoudres. Suivant le désir de l'acheteur on livre ces charbons bruts, polis ou recouverts d'une couche de cuivre. Dans ce dernier cas on produit, dans des bains de sulfate de cuivre additionné d'un acide organique, un dépôt galvanique sur les charbons préalablement nettoyés avec soin. On emploie une tension aux bornes de 1 volt à 1 1/2 v. et une densité de courant de 1/2 amp. par décimètre carré.

Nous dirons, pour terminer, quelques mots des charbons qui se font dans les plus grosses dimensions, les électrodes pour l'électrolyse par voie sèche ou humide et pour les fours électriques.

Ces derniers ont été surtout beaucoup demandés au cours de ces dernières années par suite du développement qu'a pris l'industrie du carbure.

On fabrique ces électrodes jusqu'aux dimensions de 400 × 400 × 2 000 millimètres, aussi a-t-on dû créer des machines appropriées. Comme matières premières on utilise l'anthracite, le coke de pétrole, la houille, le noir de fumée et le goudron. On broye grossièrement, en morceaux de 1,5 à 2 millimètres de diamètre, le coke ou l'anthracite dans des concasseurs, puis on achève de les pulvériser dans des moulins garnis intérieurement de bois. On tamise ensuite et on ajoute, comme fondant, de la houille afin qu'au four, la masse devienne uniformément compacte. Cette houille riche, sous l'action de la chaleur, agit de telle sorte qu'elle empêche les crevasses. La présence du fer est moins nuisible que pour les autres charbons, aussi ne l'élimine-t-on pas. On porte au mélangeur le coke et l'anthracite calcinés en vase clos, puis on ajoute la houille brute concassée et enfin du goudron chaud en quantité suffisante, avec un peu de noir de fumée. Ce produit sert à produire un bon mélange du goudron avec le coke. Après un nouveau broyage, la masse passe à la presse. Dans un moule de grandes dimensions, on comprime le mélange et on le coupe ensuite sur place à la longueur voulue. Pendant la compression, il faut prendre grand soin qu'il n'y ait pas d'air emprisonné. Les bulles superficielles qui se produiraient sont sans importance, un rabotage convenable les fait disparaître, mais celles qui se sont produites à l'intérieur ne se manifestent qu'après la cuisson. On cuit les électrodes dans des récipients appropriés en garnissant les vides avec de la poussière de charbon. Une fois cuites on les examine avec soin pour voir si elles ne se sont pas fissurées.

Pour les électrodes servant à l'électrolyse par voie humide on emploie de préférence le charbon de bois, mais aussi l'anthracite, la houille, le graphite de goudron, qu'on additionne d'huile de goudron, etc. Le charbon de bois présente l'avantage de bien résister aux acides. La fabrication est la même que la précédente mais les dimensions des machines sont naturellement plus faibles.

Influence du cuivre sur les propriétés du fer, par W. Lipin (*Chem. Zeit. Rep.*, XXIX, 180).

L'auteur a étudié l'influence des différentes proportions de cuivre sur les propriétés physiques du fer, et il a trouvé que l'opinion d'après laquelle cette influence serait nuisible est sans fondement. La résistance de la fonte passe de 30 à 35 kilogrammes par millimètre carré lorsqu'on lui ajoute 4,9 % de cuivre. Des moulages en sable de fontes fortement cuivreuses étaient parfaitement sains et présentaient une structure régulière.

La fonte grise ne peut pas dissoudre plus de 5 % de cuivre.

Dans les fers doux à 0,1 % de carbone, la résistance à la traction augmente avec la teneur en cuivre, mais l'allongement est moindre ; quant à la malléabilité, elle n'est réduite que par une forte proportion de cuivre. Avec 3 % de cuivre, le métal est absolument cassant à chaud.

Des traces de cuivre rendent le soudage difficile ; mais il ne devient impossible qu'avec 2 % de cuivre.

L'acier moyennement carburé durcit et devient plus cassant à mesure que sa teneur en cuivre augmente. Un acier à 0,5 % de carbone et 1 % de cuivre convient encore très bien comme acier pour outils.

L'acier dur par lui-même devient encore plus dur et cassant par addition de cuivre ; un chauffage à température élevée atténue ce défaut.

On admet généralement que la moindre trace de cuivre rend le puddlage impossible. L'auteur a pris une fonte au charbon de bois contenant 3,26 % de carbone, 0,23 % de silicium, 0,20 % de manganèse, 0,27 % de phosphore et 0,017 % de soufre. Il lui a ajouté de la fonte cuivreuse, de façon à obtenir une fonte finale à 0,35-0,70 % de cuivre. Le puddlage de cette fonte a pu être conduit normalement ; les épreuves de pliage, de martelage et de soudage ont donné de bons résultats ; la charge de rupture a varié de 37 à 41 kilogrammes par millimètre carré.

La formation de silice sur les moulages de fonte, par Ledebur (*Chem. Zeit. Rep.*, XXIV, 179).

Le dépôt blanc de silice que l'on observe parfois à la surface de moulages en fonte provient de l'oxydation du sulfure de silicium, que le moule empêche de se dégager au moment de la coulée. La fumée blanche que l'on observe lorsqu'on fait une coulée au haut fourneau provient également de la combustion du sulfure de silicium.

CHIMIE BIOLOGIQUE

Un dérivé par hydrolyse de l'édestine-globuline.

Par **M. Th. Osborne**.

(*Journ. of the American Chem. Society*, 1902, p. 28.)

Il est bien connu que les globulines, après leur précipitation des solutions salines, par dilution ou dialyse, ne se redissolvent plus complètement dans une solution de sel neutre.

Weyl (*Zeitsch. physiol. Chem.*, 1899, p. 12) attribue ce phénomène à ce qu'un contact prolongé avec l'eau change les globulines partiellement en un corps insoluble dans les solutions de NaCl, et il désigne ce corps sous le nom d'albuminate. Tout récemment, Starko (*Zeitsc. Biolog.*, 22, p. 425) remarque que la globuline, lavée peu de temps avec de l'eau, devient tout à fait ou presque complètement insoluble dans les liquides salins, tandis qu'une globuline précipitée en saturant sa solution avec un sel neutre peut rester pendant des mois dans cette solution saline sans perdre sa solubilité.

En présence d'une trace d'acide, l'insolubilisation devient plus rapide. Ainsi, une globuline précipitée d'une solution saline par CO^2 devient en grande partie insoluble dans NaCl. La myosine est insolubilisée par l'acide qui se développe dans les muscles après la mort et la légumine, extraite des légumineuses, devient insoluble dans les solutions salines, à moins que l'on n'ait neutralisé le liquide dès sa préparation.

Les recherches suivantes rendent probable que la matière insoluble dérivée de l'édestine, résulte de l'hydrolyse par les ions hydrogène et que cette transformation dans la molécule protéine est la première d'une série qui conduit aux acides-albumines.

Pour l'édestine et les autres protéines de l'endosperme, cette modification du soluble à l'insoluble est beaucoup moins rapide que pour les protéines des tissus animaux, physiologiquement actifs. Il est donc certain que la protéine de l'embryon du blé, laquelle est capable d'une grande activité physiologique, s'insolubilisera plus vite que celle de l'endosperme.

Ce dérivé de l'édestine étant une substance définie, bien caractérisée par ses propriétés et ses réactions, je propose pour lui le nom d'édestane et on pourra appliquer la même nomenclature au dérivé analogue des autres protéines. Le groupe des substances analogues à l'édestane deviendrait le groupe des protéanes.

Il est important de distinguer ces protéanes des produits résultant d'une transformation plus profonde de la molécule protéine, sous l'influence des acides forts et des alcalis, produits que l'on considère comme étant des acides et des alcalis-albumines.

A. *Action de l'eau sur l'édestine.* — L'eau pure, faiblement ionisée, a peu d'action sur l'édestine pure à la température de la chambre. En présence de CO^2, on a, au contraire, une formation importante d'édestane.

Des fractions de 1 gramme d'édestine pure et neutre sont mises en suspension dans l'eau, pendant un temps déterminé et à diverses températures. A chaque liquide, on ajoute la même quantité de NaCl à 20 %, puis on neutralise à la phénolphtaléine, ce qui arrête la formation d'édestane et amène la dissolution de l'édestine inaltérée. On laisse déposer l'édestane, on recueille sur filtre, lave avec une solution NaCl à 10 % jusqu'à ce que le filtrat ne montre plus la réaction xanthoprotéine. Sur ce précipité on dose l'azote et on passe à l'édestine par le facteur 5,4 parce que l'édestine contient 18,5 % Az.

Edestane % formé au contact de l'eau

10 % NaCl à 20°	Eau et CO^2 à 20°	Eau pure à 20°	Eau pure à 30°	Eau pure à 50°
2,16	6,75	4,32	7,11	29,00

L'acide carbonique augmente donc l'édestane, mais l'augmentation est surtout considérable quand la température de l'eau s'élève et la vitesse de la réaction double à peu près pour chaque élévation de 10°.

B. *Action des acides sur l'édestine.* — L'édestine se combine sans modification avec des quantités faibles, mais définies d'acides. S'il y a un excès d'acide, l'édestine est changée en édestane.

Des fractions de 1 gramme d'édestine pure sont mises en suspension dans l'eau, le volume total étant de 20 centimètres cubes et on ajoute des doses croissantes d'acide centi-normal. Après agitation, pendant des temps connus, on neutralise l'acide par la quantité équivalente de potasse déci-normale et on détermine la proportion d'édestane formée comme dans l'essai précédent.

TABLEAU I

Edestane % formé par les acides à 20° en solution centinormale

Acides	9 cc. HCl	9 cc. HCl	14 cc. HCl		18 cc. AzO^3H	19 cc. AzO^3H	20 cc. AzO^3H
Temps de contact	3 heures	20 heures	3 h.	20 h.	24 heures	24 heures	24 heures
Edestane %	9,01	12,15	29,80	33,55	68,38	75,20	79.02

En comparant cette table avec la précédente, on voit que les acides forment plus d'édestane que l'eau, et que la dose d'édestane augmente avec l'acidité.

1 gramme d'édestine séchée à l'air, équivalant à 0,93 d'édestine sèche, peut se combiner à 13 centimètres cubes d'acide HCl N/100. Avec 9 centimètres cubes de cet acide, il n'y avait de libre que l'acide répondant à la dissociation hydrolytique du composé formé ; dans l'essai avec 14 centimètres cubes, il y avait un léger excès d'acide, d'où l'augmentation de la dose d'édestane. Dans les deux cas, la formation d'édestane est, au bout de 20 heures, peu différente de ce qu'elle est après 3 heures; on peut l'expliquer par ce fait que l'édestane se combine avec une plus grande quantité d'acide et que, par conséquent, l'acidité libre s'abaisse à mesure qu'il y a plus d'édestane.

Des sels de l'édestine on peut extraire l'édestane comme de l'édestine pure employée aux premières expériences.

1 gramme de mono et dichlorhydrate d'édestine, contenant en réalité 6,32 % d'édestane formé pendant la préparation, est mis en suspension dans l'eau, et on ajoute 3 centimètres cubes HCl N/100, l'acidité totale est neutralisée et on ajoute un égal volume de NaCl à 20 %. L'édestine inaltérée se dissout et on dose l'édestane comme précédemment.

La courte action de l'acide ajouté a créé 3,49 % d'édestane. En opérant de même, mais laissant les 3 centimètres cubes HCl agir pendant 20 heures, il s'est formé 29,5 % d'édestase. Enfin, avec 10 centimètres cubes HCl N/100 on a 13,32 % pour l'édestane formé immédiatement et 70,46 % après 20 heures.

On peut montrer que la quantité d'édestane formé dans un temps donné dépend du degré d'ionisation de l'acide.

En effet, en mettant des fractions de 1 gramme d'édestine en suspension dans 6 centimètres cubes d'eau, et ajoutant respectivement 14 centimètres cubes d'acide centi-normaux, chlorhydrique, phosphorique et acétique, on trouve comme édestane formé après 2 heures à 20° :

HCl	PO^4H^3	$C^2O^2H^4$
19,29	16,02	5,65

C. *Composition de l'édestane.* — On met 10 grammes de chlorhydrate d'édestine cristallisé en suspension dans l'eau et on ajoute 10 centimètres cubes HCl N/10 peu à peu. On laisse déposer 2 heures environ et on ajoute 38 centimètres cubes KOH N/10 pour neutraliser tout l'acide. On lave le précipité formé avec du sel à 10 %, puis avec de l'eau jusqu'à élimination du chlorure; enfin avec de l'alcool absolu ; séchée sur acide sulfurique, cette préparation 1 pèse 6,82 gr.

On répète l'expérience avec une autre préparation de chlorhydrate d'édestine, mais en laissant une nuit au-dessous de 10° et en ajoutant 50 centimètres cubes de KOH déci-normale. Le précipité est lavé à l'eau, à l'alcool absolu, séché à l'acide sulfurique ; c'est le précipité 2 qui pèse 8 grammes.

Les préparations de chlorhydrate d'édestine qui contiennent ce dichlorhydrate soluble forment des solutions aqueuses, d'où la matière protéique est précipitée par un peu de NaCl. Ce précipité n'est jamais soluble intégralement dans les solutions concentrées de NaCl, une partie étant changée en albuminate. Pour établir la relation entre ces albuminates et la substance résultant de l'action des acides sur l'édestine, une certaine quantité d'édestine obtenue cristallisée en refroidissant un extrait chaud et étendu de farine de chénevis par NaCl, est lavée par décantation avec NaCl, jusqu'à ce que l'édestine commence à se dissoudre.

On redissout alors l'édestine en ajoutant du sel solide jusqu'à former une solution à 8 % ; on sépare par filtration le résidu et on lave celui-ci avec NaCl jusqu'à élimination de la globuline, puis on continue le lavage à l'eau. Le précipité devient alors gélatineux et il ne faut pas trop laver, de peur de dissoudre.

On remet ce précipité en suspension dans l'eau et on neutralise exactement à la phénolphtaléine avec de la potasse très diluée. On obtient un précipité facile à laver, et ressemblant tout à fait à l'édestane. Cette préparation, lavée à l'alcool, a séché à 110° (3). Les analyses suivantes portent sur les préparations aussi séchées à 110°.

	1	2	3	Edestine
C.	51,48	51,91	51,69	51,50
H.	6,91	6,96	6,98	7,04
Az	18,51	18,49	18,49	18,69
S.	1,00	0,99	0,92	0,88
Cendres	0,55	0,06	0,14	—

Ces analyses n'établissent pas une différence suffisante avec l'édestine pour qu'on puisse signaler un changement de composition dans la formation d'édestane. Mais en étudiant les réactions des préparations 1, 2, 3 on reconnaît qu'elles représentent une seule et même substance.

D. *Réaction de l'édestane.* — L'édestane, préparé comme il a été indiqué, est une poudre blanche, peu dense, se gonflant dans l'eau et formant, avec l'acide chlorhydrique très dilué, une gelée incolore. On ne peut affirmer qu'il s'agit d'une vraie solution, car ce liquide louche ne peut être clarifié par filtration

L'édestane neutre et desséché est à peine soluble, même dans AzH^3, mais la masse gélatineuse formée en traitant la matière par HCl très dilué est un peu plus soluble. La solution ammoniacale donne un précipité par AmCl, de sorte qu'on obtient un précipité en ajoutant HCl à une solution ammoniacale, même si le liquide reste alcalin. Le chlorure de sodium ne précipite pas les liqueurs ammoniacales.

On peut obtenir une solution concentrée d'édestane, renfermant un peu d'édestine inaltérée, en traitant de l'édestine par HCl centi-normal, 30 centimètres cubes pour chaque gramme d'édestine et laissant en repos 24 heures. Un tiers de l'acide peut être neutralisé par la potasse étendue. On obtient un liquide sursaturé, opalescent, qui peut être obtenu presque clair par filtration et qui, fortement

dilué, ne précipite pas pendant plusieurs heures. Cette solution de chlorhydrate d'édestane est précipitée par l'ammoniaque, puis le précipité redissous par un grand excès d'ammoniaque. Au contraire, l'ammoniaque diluée fournit un précipité permanent.

Une solution aqueuse de chlorhydrate d'édestane donne un abondant précipité avec une trace de NaCl ou AmCl, le premier étant atténué, le second difficilement redissous par un excès d'ammoniaque.

Avec AzO^3H, l'édestane donne un précipité redissous à chaud, mais reprécipité de nouveau par refroidissement avec le phosphotungstate de soude, le phosphomolybdate de soude, et le picrate de soude, le chlorhydrate d'édestane forme un précipité gélatineux. Avec une solution d'albumine d'œuf, on a, au contraire, un précipité volumineux.

Le chlorure mercurique ne précipite pas la solution étendue de chlorhydrate d'édestane, et dans les concentrés, il faut un excès de sel métallique.

L'acide chlorhydride dilué ne précipite pas ; le concentré précipite, mais avec redissolution dans un excès d'acide concentré.

E. *Quantité d'acide combiné à l'édestane.* — La quantité d'acide combiné à l'édestane dans le chlorhydrate partiellement soluble dans l'eau, paraît être définie, comme le montre l'essai suivant. On dissout aussi complètement que possible du chlorhydrate d'édestine dans du NaCl à 10 %, et on laisse déposer l'édestine. Celui-ci est lavé à NaCl pour éliminer l'édestine, puis à l'eau et il se forme une masse gélatineuse qu'on met en suspension dans l'eau et dialyse pour éliminer entièrement ce NaCl. Le dialyseur contient un liquide opalescent et un volumineux précipité ; 25 centimètres cubes de ce liquide neutralisé par 27 KOH centi-normale et évaporé à 110° donnent 0,1165 de matière, le même volume pris au fond du dialyseur et contenant plus d'insoluble, est neutralisé par 11 centimètres cubes de KOH N/10 et donne à 110° 0,471 gr. de matière. Ces nombres répondent respectivement à une acidité de 21,5 et 23,4 centimètres cubes de potasse N/10 par gramme d'édestane. En renouvelant l'expérience, le résultat reste le même.

On opère ensuite sur une autre préparation de chlorhydrate d'édestine, traitée par NaCl à 10 %, lavée par ce même liquide, puis par l'eau et l'alcool dilué. Le résidu de ce traitement est en suspension dans l'eau, finement divisé, et on ajoute 4 centimètres cubes de KOH N/10, ce qui rend alcalin ; on ramène et neutralise par 2,1 cc. HCl N/10, de sorte que 1,9 cc. KOH N/10 ont été réellement employés. En évaporant à 110°, le résidu pèse 0,943 gr., soit 20,1 cc. de potasse N/100 par gramme.

Une autre portion de la substance précédente est finement divisée, en suspension dans l'eau et dissoute par 2 centimètres cubes HCl N/10. On neutralise par 3 centimètres cubes KOH N/10 et on trouve 0,5039 d'édestane dissous, soit une acidité de 20 centimètres cubes KOH N/10 par gramme.

C'est précisément le triple de l'acidité du monochlorhydrate d'édestine, et une fois et demie celle du dichlorhydrate. il ne semble donc pas que la molécule d'édestane diffère notablement de celle d'édestine et l'édestane apparaît comme un trichlorhydrate, en assignant à l'édestine un poids moléculaire voisin de 14500.

Bang (*Physiol. Chem.*, 27, p. 463) a récemment revisé les réactions de l'histone et les définit comme suit :

En solution neutre l'histone est précipitée par une addition ménagée d'ammoniaque, le précipité paraissant en présence d'un sel ammoniacal, devient insoluble dans un excès d'ammoniaque. La solution neutre donne, avec AzO^3H, un précipité dissous à chaud et réapparaissant par refroidissement; on a aussi un précipité en chauffant une solution contenant du NaCl, et non si le liquide contient peu de sels. Les solutions neutres d'histone sont précipitées par les réactifs des alcaloïdes, par l'albumine d'œuf et les autres protéines. Dans ce groupe, Bang range les histones du sang d'oie, la globine, la scombrone.

Nous avons vu que l'édestane possède toutes les réactions signalées par Bang, sauf la précipitation par la chaleur en présence d'une dose modérée de sels neutres ; on ne peut, d'ailleurs, la vérifier, puisque l'édestane est insoluble dans l'eau et que son chlorhydrate, en solution aqueuse, donne, avec un peu de sel, un précipité qui est insoluble dans les solutions salines concentrées.

La principale différence entre les histones et l'édestane paraît être que les premiers sont solubles dans l'eau neutre, tandis que l'édestane ne l'est pas, et ne se dissout qu'en présence d'acide ; mais l'acidité nécessaire est très faible, appréciable seulement au tournesol le plus sensible, de sorte que sa présence peut passer inaperçue si l'on n'est pas prévenu.

Il semble probable que les préparations de Bang devaient contenir un peu d'acide, car il employait de l'acide HCl dilué dans l'extraction et neutralisait ensuite au tournesol. Il est, d'ailleurs, guère probable qu'il existe une analogie entre les corps énumérés par Bang comme histones et l'édestane, sauf peut-être pour la globine.

Il semble résulter des faits précédents que nous avons deux classes différentes de corps donnant à peu près les réactions caractéristiques des histones.

Résumé. — Par l'action de l'eau ou des solutions acides très étendues, l'édestine, une globuline, est changée en une substance insoluble dans les solutions salines de concentration modérée.

Ce dérivé de l'édestine est formé par hydrolyse, la quantité produite est proportionnelle à la concentration de la solution en ions hydrogène. Il y a moins d'édestane dans l'eau que dans l'eau contenant CO^2, et la transformation est plus active pour HCl, que pour PO^4H^3 ou l'acide acétique à doses équivalentes.

Cette substance, dérivée de l'édestine, est identique à celle que Weyl a appelée albuminate et qui prend naissance, en quantité plus ou moins grande, dans la préparation habituelle de l'édestine cristallisée et c'est certainement le premier terme des transformations qui conduisent aux acides-albumines.

Il est probable que des matières insolubles dans les solutions salines sont formées par les autres globulines, dans les mêmes circonstances, et constituent une classe distincte de substances dérivant de la molécule protéine.

On propose le nom d'édestane pour le dérivé de l'édestine.

Il semble que la composition de l'édestane soit identique à celle de l'édestine d'où elle provient.

L'édestane forme avec les acides des sels à réaction acide à la phénolphtaléine, comme le ferait la dose totale d'acide combiné Un sel dont l'acidité par gramme équivaut à 20 centimètres cubes d'acide N/100 est difficilement soluble dans l'eau.

C'est ce sel qui constitue l'albuminate trouvé dans les préparations d'édestine. Si le poids moléculaire de l'édestane est voisin de celui de l'édestine, qu'on admet aux environs de 14 500, ce sel répondrait à un trichlorhydrate; l'acidité est, en effet, triple de celle du monochlorhydrate et une fois et demie celle du dichlorhydrate.

L'édestane est insoluble dans l'eau, presque moins soluble que l'édestine dans les solutions d'hydrate de potassium, insoluble dans l'ammoniaque, sauf à forte concentration.

La solution de chlorhydrate d'édestane concentrée est acide au tournesol, le précipité obtenu par neutralisation se dissout dans l'ammoniaque concentrée, et en est reprécipité par AmCl et non par NaCl.

La solution aqueuse de chlorhydrate d'édestane donne avec AzO^3H un précipité dissous à chaud et reparaissant par refroidissement; un précipité avec l'albumine d'œuf, avec les réactifs des alcaloïdes, et en solution concentrée avec le chlorure mercurique en excès. Ces réactions concordent assez bien avec celles que Kossel a décrites pour les histones, mais l'édestane a peu de points communs avec les histones.

Le caractère basique de la molécule protéine et les réactions de l'édestine avec les acides et les alcalis.

Par **M. Osborne.**

(*Journ. of the American Chem. Soc.*, 1902. 32.)

Introduction

Le fait que les protéines sont ionisées et constituent des substances à réactions vives, résulte de la rapidité avec laquelle les protéines s'unissent aux acides et aux bases, de la facilité avec laquelle elles suivent les changements d'ionisation de leurs solutions, enfin, de ce qu'elles sont les portions les plus actives du protoplasma.

Leurs propriétés connues ne permettent pas de les considérer comme des corps neutres à la façon des hydrates de carbone. On a constaté également que certaines protéines ont en solution, une réaction neutre au tournesol, mais acide à la phénolphtaléine et alcaline au lacmoïde. Il est connu, enfin, que l'on peut ajouter à une solution de protéine une notable quantité d'acide, avant de constater une réaction acide à la tropéoline, alizarine, phloroglucine ou aniline.

On sait aussi que les protéines se combinent aux acides et qu'il faut éliminer ces acides dans la préparation des protéines, en ajoutant de la soude ou de la potasse jusqu'à *neutralité* au tournesol, mais *je ne crois pas* qu'on ait jamais démontré que la neutralisation ainsi obtenue était complète. Il est important de savoir si le tournesol peut indiquer le moment où tous les acides combinés ont formé des sels neutres et où toute la protéine est devenue libre, ou si, en employant comme indicateur la tropéoline ou le lacmoïde, il reste de l'acide combiné.

Des solutions dans l'eau d'albumine d'œuf cristallisé, et dans le chlorure de sodium d'excelsine, amandine, vignine anglutine glycinine, coryline, phaséoline et légumine et dans l'alcool à 75-90 % de zéine, gliadine, trondéine (1), qui, étant neutre au papier de tournesol, est sensible pour indiquer 0,25 cc. d'acide N/100 dans 10 centimètres cubes d'eau, se sont toutes montrées acides à la phénolphtaléine. Toutes ces protéines, sauf l'albumine, avaient été obtenues sans aucun emploi d'acide. Pour neutraliser au tournesol les solutions contenant 1 gramme de ces protéines, il suffirait de 0,1 à 1,5 cc. d'alcali N/10. Mais en plus, pour obtenir la neutralité à la phtaléine, il fallait employer de 0,7 à 1 centimètre cube d'alcali N/10 et 2 centimètres cubes pour la légumine.

Ces résultats avec la phénolphtaléine sont bien définis et indépendants de la dilution. Il s'agit de savoir si la neutralité réelle est indiquée par le tournesol ou par la phénolphtaléine.

Si à des préparations d'édestine, neutres ou acides au tournesol en suspension dans l'eau, on ajoute de l'alcali jusqu'à neutralisation à la phénolphtaléine, on n'obtient aucune dissolution, mais seulement une production de sel de potassium répondant à l'acide employé, sel que l'on retrouve par évaporation. Dès que la neutralité à la phtaléine est dépassée, par addition d'alcali, l'édestine se dissout.

L'édestine, neutralisée à la phénolphtaléine et dissoute dans du NaCl, est alcaline nettement au tournesol et cette alcalinité provient de l'édestine même, car de telles préparations ne laissent que 0,05 % de cendres, lesquelles sont neutres à la phtaléine comme au tournesol.

L'excelsine cristallisée, obtenue de la noix du Brésil, « Bercholetia excelsa », insoluble dans l'eau et neutralisée au tournesol, se dissout complètement si on neutralise à la phtaléine, avec KOH ou l'ammoniaque, si l'on n'arrive pas à neutralité, une partie seulement de la substance se dissout et proportionnellement à la dose d'alcali employée.

De même la légumine du pois, de la féverolle, de la vesce, se dissout aussi complètement après neutralisation à la phénolphtaléine à l'aide de potasse ou d'ammoniaque. Il est très improbable que l'excelsine de la légumine puisse former des composés potassiques solubles et neutres à la phtaléine et le fait qu'il faut des quantités strictement équivalentes de potasse et d'ammoniaque pour amener la

(1) Ces substances sont décrites dans les Rapports de la station expérimentale du Connecticut de 1890 à 1899 (Osborne, *Am. Chem. Journal*, 13, 14, 15 et *Journ. of the Am. Chem. Society*, 16, 17, 18, 19, enfin, Les protéides de Heidelberg, 1897).

dissolution, montre bien qu'il n'en est pas ainsi, puisque pour l'édestine il faut bien plus d'ammoniaque que de potasse : ainsi, pour 1 gramme d'édestine, 1 centimètre cube de KOH N/10 et 13 centimètres cubes d'ammoniaque déci-normale. Les protéines étant très faiblement acides, il est difficilement possible qu'elles forment avec la potasse des sels neutres à la phénolphtaléine, mais c'est tout à fait inadmissible pour l'édestine, car le moindre excès de potasse au delà de la neutralité donne une coloration nettement rouge à la phtaléine.

Toutes les solutions d'autres protéines que j'ai examinées, étant neutres à la phtaléine, sont franchement alcalines au tournesol.

De ces faits, il résulte bien que les protéines sont vraiment des bases, comme je l'avais fait prévoir, et non des bases pseudo-ammoniques, comme le suggéraient Cohnheim et Krieger.

Combinaisons de l'édestine avec les acides.— L'édestine neutre à la phénolphtaléine étant insoluble dans l'eau rend plus facile l'étude de l'acidité de ses combinaisons ; c'est donc celle que j'ai surtout examinée. Cette étude semble importante, car l'édestine est une vrai protéine, et il est probable que les autres protéines fournissent avec les acides et les bases des composés analogues à ceux de l'édestine.

I. Acidité des préparations de l'édestine

Pour neutraliser 1 gramme des diverses préparations d'édestine, dissoutes dans NaCl, il fallait 0,85 à 1,5 cc. de potasse déci-normale, à la phénolphtaléine ; pour le tournesol, sur vingt échantillons, douze étaient neutres au tournesol et huit demandaient pour cet indicateur de 0,2 à 0,5 cc. de potasse N/10.

L'acidité à la phtaléine est obtenue aisément par un titrage direct avec la potasse ; on peut aussi dissoudre l'édestine dans un excès d'alcali et revenir avec un acide, ou bien mettre l'édestine en suspension dans l'eau, dans un flacon fermé et ajouter l'alcali jusqu'à teinte rouge : la réaction est alors plus lente puisqu'elle porte sur un corps insoluble.

II. Nature des acides combinés a l'édestine

L'édestine séchée à l'air et en suspension dans l'eau donne, quand on la traite par la potasse étendue jusqu'à très faible réaction alcaline, à la phénolphtaléine, un dépôt dense de cristaux et un précipité volumineux de matière amorphe. Certaines préparations laissent après repos des liquides parfaitement clairs ; d'autres donnent un liquide lacteux, qui ne peut être filtré, mais ces dernières préparations, en suspension dans l'alcool à 50 % et neutralisées à la phtaléine, fournissent aussi un liquide clair. Celui-ci filtré, évaporé et séché, représente ordinairement 1,25 % du poids de l'édestine ; les nombres trouvés varient de 1,05 % à 1,44 %, suivant les préparations.

Pour avoir la composition de ce résidu, 75 grammes de la préparation 19I sont épuisés par l'alcool 75 % jusqu'à ce que l'alcool ne laisse plus aucun résidu par évaporation. En évaporant tout l'alcool, le résidu pèse 0,2833 gr., soit 0,38 % de l'édestine. Le résidu est dissous dans l'eau, neutralisé à la potasse (3,4 cc. alcali N/10) en présence de phénolphtaléine et on obtient un précipité pesant 0,1159, composé surtout de protéine ; le filtrat de ce précipité, évaporé et séché, pèse 0,1674 gr. et comprend 0,0133 gr. de potasse employée ; déduction faite de cette potasse, il résulte donc 0,1541 de matière non protéique dissoute par l'alcool, et encore cette matière ne laisse que 60 milligrammes de cendres, dont 13,3 de la potasse ajoutée, ce qui réduit à 0,06 % les matières minérales enlevées par l'alcool à l'édestine.

L'édestine ainsi épuisée est mise en suspension dans l'eau, et on ajoute 90 centimètres cubes de KOH N/10 étendue de beaucoup d'eau, ce qui amène la neutralité à la phénolphtaléine. On laisse déposer, filtre et lave l'édestine non dissoute avec de l'alcool à 65 %, employé en six fois par portions de 1 litre. On évapore séparément le filtrat et les lavages, et on pèse les résidus.

Filtrat aqueux	0,2542 gr.
1° litre alcool à 65°	0,1224 »
2° » »	0,0680 »
3° » »	0,0750 »
4° » »	0,0725 »
5° » »	0,0480 »
6° » »	0,0308 »
Total	0,6710 gr.

Tous ces résidus réunis sont épuisés par l'alcool concentré qui en dissout une partie ; cette portion est aussi soluble dans l'eau, et forme un liquide jaune qui exige pour neutralisation 0,3 centimètres cubes HCl N/10 au tournesol et 0,7 du même acide à la phtaléine. La solution alcoolique évaporée et incinérée à basse température laisse dégager un peu de vapeurs alcalines.

Les matières solubles et insolubles dans l'alcool pèsent respectivement 0,1514 et 0,6173 et elles sont analysées séparément. On trouve :

TABLEAU II

	Soluble alcool fort		Insoluble alcool fort	
	Poids	%	Poids	%
Matière organique	0,0825	54,42	0,1429	23,15
K_2CO_3	0,0400	26,38	0,0600	9,72
K_2SO_4	0,0200	13,33	0,0766	12,41
KCl	0,0052	3,43	0,2750	44,55
K_2HPO_4	—	—	0,0235	3,74
NaCl	—	—	0,0091	1,47
Inconnu et pertes	0,0037	2,44	0,0302	4,96
Total	0,1514	100,00	0,6173	100,00

La matière minérale des deux parties réunies pèse 0,5433 et comprend :

TABLEAU III

	Poids	°/₀
K^2CO^3	0,1000	18,40
K^2SO^4	0,0966	17,81
KCl	0,2802	51,54
K^2HPO^4	0,0235	4,32
NaCl	0,0091	1,67
Indéterminé et pertes	0,0339	6,26
Total	0,5433	100,00

Par conséquent, la majeure partie de la substance formée par neutralisation de l'édestine se compose de sels minéraux et 60 °/₀ du potassium est à l'état de chlorure.

Nous trouvons que l'alcool a dissous de la matière organique constituée par un ou plusieurs sels organiques de K, puisque la quantité de K^2CO^3 formée après incinération réprésente à peu près moitié de la substance combustible.

On a donc 0,0211 gr. de potassium par 0,1014 de matière organique, soit un poids moléculaire de 188 ; cela indique qu'une faible part du carbonate de potassium provient de combinaisons potassiques de la protéine.

Étant donné l'épuisement subi par cette préparation avant neutralisation, il est peu probable que la matière organique dissoute soit une impureté ou un acide organique insoluble dans l'eau, car la solution des sels potassiques, traitée par HCl, ne donne aucun précipité.

Nous devons donc conclure que la matière organique dissoute est un ou plusieurs acides organiques de la graine, acides qui étaient combinés à l'édestine.

Pour confirmer ces résultats, on répète l'expérience avec l'échantillon 20 : celui-ci provient de l'extraction au moyen du NaCl de chènevis ; le liquide a été neutralisé à la potasse devant le tournesol, puis dialysé jusqu'au moment où l'édestine se précipite en cristaux. Ce précipité est redissous dans NaCl à 10 °/₀, chauffé à 50°, le liquide dilué avec trois fois son volume d'eau, filtré clair et refroidi à 12°, il se dépose de beaux cristaux qu'on lave avec du NaCl, d'abord à 1 °/₀, puis à 0,5 °/₀, enfin à l'alcool à 50° pour éliminer tout le sel. On ne peut employer l'eau au lavage, car une partie de la matière serait dissoute ; on expliquera ultérieurement la cause de cette dissolution.

30 grammes de la préparation précédente sont en suspension dans l'eau fraichement bouillie, et on neutralise exactement à la phtaléine avec 24 centimètres cubes de KOH N/10. On laisse reposer, recueille le précipité qu'on lave à l'alcool dilué. Le filtrat et les lavages sont, comme précédemment, évaporés et les résidus pesés après dessiccation à 110°.

TABLEAU IV

	Poids	°/₀ de la matière minérale
Matières organiques	0,0315	—
K^2CO^3	0,0083	5,7
K^2SO^4	0,0095	6,5
KCl	0,1081	73,9
NaCl	0,0108	7,4
Indéterminé et pertes	0,0095	6,5
Total	0,1777	100,00

On a ici les mêmes éléments que précédemment, mais avec plus de chlorure de potassium et moins de sulfate et de sels organiques. C'est certainement l'effet de la recristallisation.

Comme on l'a indiqué précédemment, un certain nombre de préparations d'édestine se dissolvent dans l'eau, lorsque la majeure partie des sels associés à l'édestine ont été éliminés par lavage. Pour savoir si cette solubilité est due à une différence dans la nature des acides combinés à la portion soluble et à l'insoluble, 30 grammes de la préparation 20 sont épuisés par l'eau pure et le liquide filtré est neutralisé par 10,6 cc. de KOH N/10, ce qui amène la précipitation presque totale de l'édestine dissoute. Le filtrat clair, et auquel on réunit les eaux de lavage du précipité, est évaporé, le résidu séché à 110° contient :

TABLEAU V

	Poids	°/₀ de la matière minérale
Matières organiques	0,0902	—
K^2CO^3	0,0021	1,4
K^2SO^4	0,0096	6,3
KCl	0,0721	49,8
NaCl	0,0585	40,4
Indéterminé et pertes	0,0025	1,8
Total	0,2350	100,0

La présence de chlorure de sodium, qui forme ici une forte proportion des matières minérales est certainement due à un lavage incomplet de la préparation initiale, qui a été plusieurs fois recristallisée dans la solution de chlorure de sodium, puis lavée avec une solution à 0,5 % chlorure de sodium, enfin avec de l'alcool à 50 %. Le résidu obtenu d'une façon identique, mais en partant d'une autre préparation, ne contenait que 11,4 % de chlorure de sodium. Ce corps doit donc être considéré ici comme provenant d'un accident, et non comme un produit de la neutralisation.

L'hydrate de potasse employé pour neutraliser l'édestine équivalait à 0,0791 de KCl, tandis qu'on trouve dans le liquide 0,0721 de ce même sel, même en calculant tous les autres acides comme sels de potassium. Il en résulte évidemment que la partie soluble de l'édestine était presque uniquement combinée à HCl. On retrouve donc ici la totalité de l'alcool ajouté, tandis que dans une expérience précédente on n'avait retrouvé que 70 % de la potasse employée. Certainement, cela tient à ce que dans cette précédente expérience une partie de l'édestine se trouvait déposée sous forme cristalline, et que les sels potassiques de ces cristaux passent officiellement en solution. Au contraire, dans ce présent essai, toute l'édestine était dissoute au moment de l'addition de potasse et les sels potassiques se dissolvent aisément et intégralement.

La portion de la préparation 20, qui ne se dissout pas dans l'eau, est mise en suspension dans l'eau fraîchement bouillie, neutralisée à la phtaléine par addition de 16,6 cc. de KOH N/10. Après repos, on filtre et lave le précipité avec de l'alcool à 75 %. On évapore le liquide aqueux et les lavages alcooliques et on analyse le résidu séché à 110.

TABLEAU VI

	Poids	% de la matière minérale
Matières organiques	0,0574	—
Matière minérale insoluble	0,0067	5,8
K^2CO^3	0,0121	10,5
K^2SO^4	0,0117	10,1
KCl	0,0710	61,5
NaCl	0,0085	7,4
Indéterminé et pertes	0,0055	4,7
Total	0,1729	100,0

On retrouve 75 % de la potasse ajoutée, dont 76 % à l'état de chlorure et 11 % à l'état de sulfate.

Dans une expérience analogue, décrite plus loin, on retrouve 85 % du potassium, dont 47,6 comme chlorure et 52,4 comme sulfate. Ici, ou retrouve moins de sulfate, ce qui prouve que l'insolubilité de l'édestine dans l'eau est due non pas seulement à l'acide sulfurique combiné, mais surtout à ce que une plus forte proportion de cet acide est combinée à la partie soluble.

Pour obtenir une préparation capable de fournir seulement des chlorures à la neutralisation, on épuise 3 kilogrammes de graine de chènevis par 9 litres d'une solution chauffée à 60° et contenant 3 % de NaCl pur. On filtre et laisse déposer à 8° pendant une nuit, jusqu'à ce qu'il se soit déposé beaucoup de cristaux. Ceux-ci sont recueillis sur filtre, lavés à l'eau, redissous dans 1 litre de solution salée à 3 %, le liquide filtré était chauffé à 55°, dilué avec trois fois son volume d'eau à la même température, puis refroidi à 0. On répète le même procédé de recristallisation jusqu'à ce qu'on ait éliminé toute l'édestine soluble dans l'eau. Les trois premiers lavages étaient presque exempts de protéine, le quatrième contenait environ la moitié de la première préparation, le cinquième en renfermait beaucoup moins et le sixième seulement des traces.

Au quatrième lavage, on ajoute NaCl pur, jusqu'à une concentration de 10 %. On obtient d'abord un abondant précipité qui disparait lorsque le sel s'est dissout. Après filtration, on dialyse 40 heures et la richesse en sel étant tombée à 5 % l'édestine cristallise. Les cristaux lavés avec l'alcool à 50 %, puis à l'alcool absolu, enfin séchés dans le vide, donnent 37 grammes d'une matière parfaitement cristallisée et blanche, n° 22, en grande partie soluble dans l'eau et entièrement soluble dans l'eau salée.

1 gramme de ce produit exempt de cendres, exige pour sa neutralisation à la phtaléine 1,22 cc. KOH N/10 ce qui répond à une préparation renfermant beaucoup de soluble à côté d'un peu de matière insoluble dans l'eau.

20 grammes de cette préparation sont traités par 600 centimètres cubes d'eau et 220 centimètres cubes KOH N/100. Il se forme un volumineux précipité qu'on sépare et lave avec 250 centimètres cubes d'eau. Le filtrat et les lavages évaporés donnent un résidu analysé ci-dessous :

TABLEAU VII

	Grammes	% de matière minérale
Matières organiques	0,0185	—
K^2CO^3	0,0020	1,19
K^2SO^4	0,0065	3,89
KCl	0,1398	83,51
NaCl	0,0191	11,41
Total	0,1859	100,00

L'édestine libre ayant été seulement lavée d'une façon superficielle, on retrouve 85 % de potassium ajouté, et de cette dose 95 % sont à l'état de chlorure. Il y a à peine 2 molécules de sulfate pour 1 de chlorure, néanmoins, on n'arrive pas ainsi à du chlorure tout à fait pur.

20 grammes de l'édestine non soluble dans l'eau sont mis en suspension dans 600 centimètres cubes d'eau, neutralisés par 12 centimètres cubes KOH N/10, puis le filtrat est évaporé et analysé.

TABLEAU VIII

	Grammes	% de matière minérale
Matières organiques	0,0340	—
K^2CO^3	néant	—
K^2SO^4	0,0479	49,6
KCl.	0,0373	38,7
NaCl	0,0079	8,2
Indéterminé et pertes	0,0034	3,5
Total.	0,1305	100,0

Nous avons cette fois une forte dose de sulfate. Nous avons vu précédemment que le sulfate d'édestine était moins soluble que le chlorure, et il est donc probable que le sulfate d'édestine s'est accumulé dans la partie insoluble de la préparation. Ou bien le sulfate d'édestine existe tout formé dans la graine, ou bien il s'est formé au moyen du sulfate contenu, soit dans le sel marin employé, soit dans l'eau de rivière ayant servi à la dialyse ; c'est la dernière hypothèse qui paraît la plus vraisemblable, puisque la matière est intégralement soluble dans l'eau froide avant sa précipitation finale.

Il résulte de ces essais que les préparations d'édestine obtenues soit en refroidissant, soit en dialysant les solutions dans l'eau salée, se composent d'un mélange de combinaisons de cette protéine avec divers acides, la proportion de ces combinaisons dépendant de l'acide, de la solution et de la nature des ions négatifs présents au moment où l'édestine cristallise.

Devant la difficulté de préparer du chlorhydrate d'édestine pur, on devait essayer d'avoir le sulfate pur.

4 kilogrammes de chénevis sont extraits par une solution à 15 % de sulfate d'ammonium et le liquide saturé avec le même sel : la protéine se dépose on la recueille et on la redissout dans une solution diluée de sulfate d'ammonium. On dialyse et l'édestine séparée en cristaux octaédriques, lavée à l'eau, à l'alcool et séchée pèse 440 grammes, c'est la préparation 23.

50 grammes de cette préparation sont en suspension dans l'eau, neutralisés par 45 centimètres cubes de KOH N/10, dilués dans beaucoup d'eau. Pour permettre la filtration, on ajoute un égal volume d'alcool. On évapore le liquide filtré et les lavages.

TABLEAU IX

	Poids	% de matière minérale
Matières organiques	0,2269	—
K^2CO^3	0,0480	18,98
K^2SO^4	0,1956	77,3
KCl.	0,0066	2,61
Indéterminé et pertes	0,0027	1,07
Total.	0,4798	100,00

En remplaçant un chlorure par un sulfate pour l'extraction, 75 % de potassium sont à l'état de sulfate et seulement 3 % comme chlorure. On retrouve 66 % du potassium introduit, ce qui concorde très bien avec les 70 % retrouvés antérieurement lorsque les cristaux d'édestine ne se dissolvent pas intégralement.

Pour essayer de changer le sulfate d'édestine en chlorhydrate, on met 50 grammes de la préparation 23 en suspension dans l'alcool à 70 % et on neutralise par la potasse déci-normale, soit 50 centimètres cubes. On filtre et redissout l'édestine précipitée par 500 centimètres cubes de solution de chlorure de sodium à 10 %, mélangée à un égal volume de la même solution contenant 50 centimètres cubes HCl déci-normal. On filtre et dialyse. Les cristaux précipités sont lavés à l'eau, puis remis en suspension dans l'eau pure et de nouveau neutralisés à la potasse. On trouve comme sels de potassium.

TABLEAU X

	Poids	% de matière minérale
Matières organiques	0,0192	—
K^2CO^3	0,0016	2,01
K^2SO^4	0,0130	16,31
KCl.	0,0587	73,65
Indéterminé et pertes	0,0064	8,03
Total.	0,0989	100,00

82 % du potassium sont retrouvés à l'état de chlorure et 16 % comme sulfate.

Ces différents essais semblent prouver que l'acidité des préparations d'édestine est due à l'acide sulfurique ou à l'acide chlorhydrique, et que ces acides sont incomplètement éliminés quand on neutralise au tournesol.

Quant aux acides organiques, constants dans toutes ces préparations, ils sont en trop petite quantité pour qu'on puisse les identifier.

Pour déterminer si les acides organiques sont vraiment combinés à la protéine ou résultent d'une

action superficielle de l'alcali ajouté sur la protéine, on épuise du chènevis par une solution de sel à 10 % en ajoutant à ce liquide la quantité de baryte nécessaire pour le rendre neutre au tournesol, puis on dialyse le liquide filtré dans l'eau distillée, ce qui amène la précipitation de l'édestine. Les cristaux sont soigneusement lavés à l'eau, redissous dans l'eau salée, reprécipités par dialyse et enfin lavés à l'eau. On les met humides en suspension dans l'eau et on neutralise par la potasse très diluée. Le précipité est redissous dans l'eau salée à 10 %, contenant la dose de HCl équivalente à la potasse ajoutée et la solution dialysée. Les cristaux déposés sont lavés, neutralisés comme ci-dessus, puis on répète toute l'opération. Les trois liquides filtrés provenant des trois précipitations successives sont évaporés et analysés.

TABLEAU XI

	I	II	III
	%	%	%
K^2CO^3	7,4	5,1	0,8
K^2SO^4	4,4	2,6	23,0
KCl	82,8	80,6	71,3
NaCl	—	5,2	3,6
Indéterminé	5,4	6,5	1,3
Total	100,00	100,00	100,00

Ceci montre que les combinaisons organiques de potassium disparaissent pratiquement après trois précipitations et il est donc bien probable que l'on a affaire à un acide organique combiné intimement à l'édestine et non pas à un produit de l'action de l'alcali sur la molécule de protéine.

III. La proportion d'acide combinée a l'édestine

Nous avons vu précédemment que toutes les préparations d'édestine étudiées étaient sans exception acides à la phénolphtaléine et un certain nombre d'entre elles acides au tournesol. L'acidité n'est pas constante pour toutes ces préparations ; en général, les plus acides contiennent une quantité très grande de matière soluble dans l'eau ; cependant quelques unes des plus acides étaient tout à fait insolubles. Les préparations obtenues à l'aide de sulfate d'ammonium pour l'extraction, donnent par neutralisation à l'aide de potasse, surtout du sulfate de potassium : au contraire, si le chlorure de sodium a servi à l'extraction, la neutralisation avec KOH conduit surtout à du chlorure de potassium.

La différence entre l'acidité des parties solubles et insolubles dans l'eau est marquée. Dans une centaine d'essais, j'ai trouvé invariablement que l'acidité pour 1 gramme d'édestine soluble atteignait 1,4 cc. d'acide déci-normal, et pour 1 gramme d'édestine soluble, seulement moitié de ce chiffre, à condition que la préparation n'ait pas été obtenue avec du sulfate d'ammoniaque. Les expériences suivantes démontrent ces faits :

Une édestine obtenue en refroidissant un extrait chaud par le chlorure de sodium, est soumise à une série de recristallisations dans la solution salée chaude et diluée. On lave par décantation à l'eau. Les trois premiers lavages renferment très peu d'édestine, mais le quatrième et le cinquième en contiennent. La neutralisation de 10 centimètres cubes du quatrième lavage exigeait 0,8 cc. de potasse déci-normale. En évaporant les 10 centimètres cubes neutralisés, le résidu pèse 0,5777 gr. et par conséquent 1 gramme d'édestine dissoute a nécessité 1,39 cc KOH N/10, de même 25 centimètres cubes du cinquième lavage contenant 0,532 gr. de résidu, ont exigé 0,7 cc. KOH, soit 1,32 cc. par gramme d'édestine.

18 grammes de la portion insoluble de cette même préparation sont mis en suspension dans l'eau et neutralisés avec 12 centimètres cubes de KOH, soit 0,66 cc. par gramme, c'est-à-dire bien la moitié de ce qu'il faut pour 1 gramme de partie soluble. De même, une édestine débarrassée de matière soluble dans l'eau et pesant 21,27 gr., exige 16,6 cc. KOH N/10, soit 0,78 cc. par gramme de matière sèche.

On a indiqué précédemment une préparation d'édestine n° 23, provenant de sulfate et convertie en un produit cristallin, qui fournit surtout du chlorure. Ce produit est épuisé par l'eau de toute matière soluble, puis mis en suspension dans l'eau, agité pour rendre le mélange homogène et 10 centimètres cubes dudit mélange mis dans un flacon bouché. On ajoute de la phénolphtaléine et 1,5 cc. de KOH N/10. Le liquide rouge exige 0,95 cc. d'acide HCl N/10 pour la neutralité, c'est-à-dire que l'acidité initiale répondait à 0,55 cc. d'acide déci-normal. Ce liquide laisse un résidu de 0,8152 gr. ; donc pour 1 gramme de matière sèche, on aurait employé 0,68 cc. KOH N/10. D'autres essais conduisent au même résultat.

Les préparations d'édestine mises en suspension dans l'eau et traitées par une quantité insuffisante d'acide chlorhydrique pour amener une dissolution totale, donnent un liquide dont l'acidité est de 1,4 cc. d'acide d'acide N/10 par gramme de protéine dissoute. Il résulte évidemment de là que l'acidité du chlorhydrate d'édestine, soluble, est double de celle du corps insoluble.

Si la molécule d'édestine contient 2 atomes de soufre, son poids moléculaire est 7250 ou un multiple ; si dans le chlorhydrate soluble, on a 1,4 cc. d'acide déci-normal par gramme d'édestine, et si dans ce corps on a 1 molécule HCl unie à 1 molécule d'édestine, le poids moléculaire de cette dernière serait 7129 ; mais puisque le composé soluble est deux fois plus acide que l'insoluble, le premier doit contenir au moins 2 molécules d'acide HCl et le poids moléculaire de l'édestine devra être 14 258 ou un multiple.

Ces observations nous expliquent le fait signalé par Ritthausen, qu'une partie des préparations d'édestine est soluble dans l'eau, l'autre partie demeurant insoluble ; cela provient sans doute d'une différence de composition, puisque les préparations montrant cette propriété sont formées de cristaux identiques.

Il est probable que deux corps de composition différente, comme les sels de l'édestine libre, peuvent cristalliser dans la même forme, car la forme des cristaux doit être déterminée par la molécule protéine dont le poids est énorme par rapport à celui des molécules acides combinées. On a déjà remarqué que les cristaux de l'oxyhémoglobine et de la combinaison avec CO de l'hémoglobine sont isomorphes. Cela arrive aussi pour les minéraux de poids moléculaire élevé, comme l'ont montré Penfield et Foote. Dans la tourmaline, on peut remplacer les neuf hydrogènes de $H^9Al^3(BOH)^2SiO^{\cdot 9}$ par l'aluminium trivalent ou le magnésium bivalent, sans modifier la forme cristalline.

IV. Réaction de l'édestine avec un excès d'acide

On sait depuis longtemps que les protéines se combinent aux acides et c'est d'une pratique courante de doser les acides combinés avec les produits de la digestion gastrique. L'acide combiné est surtout fourni par les protéoses et les peptones, corps dont les propriétés basiques sont plus énergiques que celles des protéines d'où ils dérivent. Panornsoff (*Journal Russ. physik. chem. Gesellsch.*, XXXI, 556), a décrit récemment des composés définis de l'albumine d'œufs avec divers acides; mais ces composés contiennent beaucoup plus d'acides que les corps correspondants pour l'édestine et sont certainement des mélanges (voir travail suivant sur l'édestine).

J'ai reconnu que l'édestine entre aussi en combinaison avec un excès d'acide. En étudiant l'action de l'eau et des acides sur l'édestine, on constate qu'une hydrolyse se produit, qui donne naissance à un composé plus basique et possédant des propriétés tout à fait différentes vis-à-vis des alcalis et des solutions salines. Il est donc probable que les composés plus acides sont, non pas des sels d'édestine, mais des sels de ces composés plus basiques, qui forment les termes intermédiaires de la série de transformation conduisant aux acides albumines. Je n'ai pu démontrer d'une façon certaine que ces changements existent aussi pour les autres protéines mais cela paraît très probable.

Des fractions de 1 gramme d'édestine séchée à l'air (préparations 11, 12, 13) sont mises en suspension dans l'eau et additionnées de HCl déci-normal, jusqu'à ce qu'une goutte du liquide évaporé sur porcelaine, montre à l'hélianthine une teinte nettement rouge, — celle-ci apparaît constamment pour 12 centimètres cubes. — On répète alors l'essai en mettant de suite 11 centimètres cubes et faisant des additions successives de 0,2 cc. La coloration rouge à l'hélianthine se produit avec 11,2 cc. pour la préparation 11, avec 11,5 pour le n° 12 et avec 11,3 pour le n° 13. Cela correspond pour 1 gramme d'édestine séchée à 110° et dénuée de cendres, et en tenant compte de l'acidité initiale de l'édestine à 13,9 cc. pour n° 11, 13,7 cc. pour n° 12 et 14,1 pour n° 13, soit exactement à 1 molécule d'édestine pour 20 molécules d'acide, c'est-à-dire encore 10 fois la quantité d'acide capable de former un composé soluble avec l'édestine.

La production de composés définis est démontrée par l'essai à l'aide du nitrite ou de l'iodure de potassium. Une série de fractions de 1 gramme de l'édestine n° 11, mises en suspension dans l'eau en flacons fermés, reçoivent des additions croissantes, 4-5-6-6,5 et 7,5 de HCl N/10, puis on met dans tous les flacons 7,5 cc. de solution d'amidon soluble contenant 1 % d'iodure de potassium et 1 % de nitrite de potassium.

Le liquide contenant 7,5 cc. d'acide devient bleu complètement en 5 minutes, la coloration apparaissant d'abord à la surface libre. Le liquide ayant reçu 6,5 cc. d'acide bleuit à la surface après 1 minute et devient complètement bleu en 12 minutes avec 6 centimètres cubes, une trace de bleu à la surface au bout de 5 minutes, et même après 30 minutes la coloration reste faible et superficielle. 5 centimètres cubes donnent une trace de bleu au bout de 15 minutes, sans accroissement sensible : enfin pour 4 centimètres cubes, on a un fort précipité, au moment où l'on ajoute le nitrite de potassium. Après un repos d'une nuit, les différences d'aspect étaient bien plus sensibles. Pour 4, 5, 6 centimètres cubes, une gelée opaque s'était séparée, laissant au-dessus d'elle un liquide bleu clair, tandis que pour 6,5 cc. on avait une gelée bleue uniforme, avec très peu de matière opaque. Cela prouve que la préparation d'édestine combinée aux ions hydrogène que contiennent 6 centimètres cubes d'acide déci-normal est liée plus solidement que pour des quantités d'acide plus grandes, et si l'on tient compte de l'acidité initiale, de l'édestine, on peut dire que les ions hydrogène, contenus dans 7 centimètres cubes d'acide déci-normal, sont combinés plus solidement à la protéine que pour des doses d'acide plus fortes.

V. Solubilité de l'édestine dans l'acide chlorhydrique

Ayant constaté que l'édestine forme avec HCl un sel soluble dans l'eau, j'ai recherché la dose de cette globuline dissoute par une quantité déterminée d'acide. Pour cela, il fallait obtenir une préparation aussi neutre que possible à la phénolphtatéine, exempte de tout dérivé chlorhydrique de l'édestine et exempte de cendres.

On y arrive en épuisant des graines de chanvre dégraissées, à l'aide d'eau salée à 3 %, chauffée à 60°, et neutralisée exactement au tournesol avec un peu de baryte : la dose de baryte nécessaire est déterminée par un essai préliminaire fait avec 100 grammes de graines réduites en farine. Il faut éviter soigneusement un excès de baryte, car sans quoi, des combinaisons d'édestine avec les éléments basiques de la graine pourraient se former et devenir gênantes par la suite. Le liquide est passé sur une toile grossière et le résidu pressé. Le liquide trouble obtenu est jeté sur un grand filtre. Au bout de 2 heures, une partie est filtrée et on fera décanter dans l'entonnoir encore certaine portion du liquide, ce qui fournit au total environ 2/3 de l'extrait. Ce liquide est alors filtré par aspiration à travers des feuilles épaisses de pâte à papier sur des plaques de porcelaine trouées, ces masses filtrantes ayant été préalablement humectées avec de l'eau salée à 3 %, chauffée à 70°. On lave après filtration avec la même solution NaCl diluée et chaude, dont on emploie 2 litres pour chaque filtre. Pendant ce temps, la filtration s'est terminée sur papier, de sorte que presque tout le liquide peut être récupéré parfaitement clair. On refroidit au moins à 5° le liquide contenu dans une bouteille fermée et aban-

donnée au repos pendant une nuit, l'édestine se dépose cristallisée, on siphonne le liquide, surnageant qui ne donne plus d'ailleurs que très peu d'édestine par dilution et refroidissement extérieur.

On redissout l'édestine dans de l'eau salée à 10 %, le mieux en ajoutant au liquide baignant les cristaux après le siphonage, son volume d'eau salée à 20 %. On ajoute encore de l'eau salée à 10 %, de manière que la solution contienne environ 8 % d'édestine, car les solutions plus concentrées ne donnent plus de beaux cristaux dans ce traitement ultérieur. Le liquide est chauffé à 50°, dilué avec deux fois son volume d'eau à 50° et refroidi à 5°. En répétant ce traitement, on obtient un produit cristallisé et très pur, que l'on redissout dans l'eau salée à 10 %, exempte d'acide carbonique. Un volume connu de la solution est neutralisé à la phtaléine avec de la potasse déci-normale, et de ce dosage on déduit le volume d'alcali à ajouter au liquide restant pour l'amener à neutralité. La solution d'édestine est maintenant chauffée à 50°, diluée de deux fois son volume d'eau à 50°, exempte de CO^2 et placée dans un vase fermé. L'eau ajoutée doit contenir 4 à 5 centimètres cubes de potasse déci-normale, en plus de la quantité calculée pour la neutralisation. Le mélange, mis à l'abri de CO^2 est refroidi à 5° et abandonné pendant la nuit. Les cristaux sont essorés sur du papier durci, lavés deux ou trois fois avec de l'eau salée à 1 %, refroidi à 0, lavés trois fois avec de l'eau privée de CO^2, puis dix fois avec de l'alcool à 70 %. Enfin, un grand nombre de fois à l'alcool absolu, les liquides de lavage étant à 0°. L'alcool absolu doit être bien abondant pour déshydrater totalement l'édestine, car s'il restait de l'eau, on aurait une formation d'édestane pendant la dessiccation sur l'acide sulfurique.

Etant donnée la nature cristalline du précipité, tous les lavages peuvent être faits en 20 minutes pour 50 à 100 grammes d'édestine. La matière ainsi obtenue est sensiblement neutre à la phtaléine, se dissout intégralement dans l'eau salée et ne contient pas plus de 0,02 à 0,03 % de cendres. Elle ne forme pas de grumeaux et peut être mise en suspension dans l'eau en formant un liquide homogène par agitation.

Malgré toutes les précautions, il est impossible d'éviter la combinaison avec un peu d'acide carbonique, aussi faut-il en général pour neutraliser, 1 à 2 centimètres cubes d'alcali centi-normal par gramme d'édestine.

Des fractions de 1 gramme de cette préparation, n° 28, sont mises en suspension avec l'eau dans des flacons fermés, de façon qu'après les additions subséquentes d'acide, le volume total soit de 20 centimètres cubes dans chaque fiole. La première ne reçoit rien, la seconde 2 centimètres cubes HCl N/100, la troisième 3 centimètres cubes et ainsi de suite en augmentant par 1 jusqu'à 14 centimètres cubes de ce même acide.

Une deuxième série identique est faite, mais en commençant par 6 centimètres cubes.

Après avoir agité fréquemment les fioles pendant 2 heures, on laisse déposer encore 2 heures, on prélève dans chaque flacon 10 centimètres cubes de liquide clair surnageant, on détermine l'acidité avec la potasse N/100 et on évapore pour peser chaque résidu après dessiccation à 110°.

TABLEAU XII

POIDS D'ÉDESTINE DISSOUTE

Première série

Volumes d'acide	0 cc.	2 cc.	3 cc.	4 cc.	5 cc.	6 cc.	7 cc.
Poids d'édestine	0,0104	0,0082	0,0504	0,0526	0,0718	0,1400	0,1876
Volumes d'acide	8 cc.	9 cc.	10 cc.	11 cc.	12 cc	13 cc.	14 cc.
Poids d'édestine	0,2576	0,3362	0,4358	0,5850	0,6816	0,7650	0,8406

Deuxième série

Volumes d'acide N/100	6 cc.	7 cc.	8 cc.	9 cc.	10 cc.	11 cc.	12 cc.	13 cc.	14 cc.
Poids d'édestine	0,1460	0,1702	0,2458	0,3378	0,4336	0,5636	0,6590	0,735	0,8080

Quant aux acidités des solutions et des précipités de la première série, elles ont été déterminées par la potasse centi-normale et la phénolphtaléine. Donnons les chiffres du tableau XIII.

TABLEAU XIII

Acide ajouté N/100	0,0 cc.	2,0 cc.	3,0 cc.	4,0 cc.	5,0 cc.	6,00 cc.	7,0 cc.
Potasse N/100 pour neutraliser du liquide	0,0 »	0,0 »	0,0 »	0,0 »	0,5 »	1,80 »	2,6 »
» » » du résidu	1,3 »	2,9 »	3,6 »	4,5 »	5,0 »	4,25 »	4,4 »
Total	1,3 cc.	2,9 cc.	3,6 cc.	4,5 cc.	5,5 cc.	6,05 cc.	7,0 cc.
Volume d'acide	8,0 cc.	9,0 cc.	10,0 cc.	11,0 cc.	12,0 cc.	13,0 cc.	14,0 cc.
Potasse N/100 pour neutraliser le liquide	3,9 »	5,0 »	6,8 »	8,6 »	10,6 »	12,2 »	13,6 »
» » » le résidu	4,4 »	4,0 »	3,6 »	2,4 »	1,9 »	1,0 »	0,8 »
Total	8,3 cc.	9,0 cc.	10,4 cc.	11,0 cc.	12,5 cc.	13,2 cc.	14,4 cc.

On en déduit les quantités d'alcali N/100 neutralisées par 1 gramme de chlorhydrate d'édestine contenu, soit dans le liquide, soit dans le résidu.

TABLEAU XIV

Acide employé. .	0,0 cc.	2,0 cc.	3,0 cc.	4,0 cc.	5,0 cc.	6,0 cc.	7,0 cc.
Dissolution . . .	0,0 »	0,0 »	0,0 »	0,0 »	0,6 »	11,8 »	13,0 »
Résidu	1,5 »	3,3 »	4,3 »	5,4 »	6,4 »	6,8 »	6,4 »
Acide employé. .	8,0 »	9,0 »	10,0 »	11,0 »	12,0 »	13,0 »	14,0 »
Dissolution . . .	14,4 »	14,3 »	15,1 »	14,0 »	15,1 »	15,6 »	16,0 »
Résidu	7,0 »	7,3 »	8,0 »	8,0 »	9,4 »	8,5 »	—

Par conséquent, 1 gramme de substance en solution, ayant reçu de 7 à 12 centimètres cubes d'acide est neutralisé par une quantité sensiblement constante d'alcali ; quantité qui répond à celle calculée pour la combinaison de 1 molécule d'édestine avec 2 molécules HCl, soit 13,8 cc. en supposant que le poids moléculaire de l'édestine est de 14500.

Comme dans plusieurs de ces dosages, la quantité d'édestine est faible, les résultats ne peuvent être qu'approchés. Pour avoir un résultat plus exact, on a décanté les liquides répondant à des additions de 7 à 13 centimètres cubes d'acide, et réuni les solutions, puis neutralisé avec 20 centimètres cubes KOH N/100. Le résidu par évaporation pèse 1,4459, c'est-à-dire que pour 1 gramme d'édestine on aurait bien employé, 13,8 cc. d'alcali centi-normal. Les liquides correspondants de la deuxième série, traités de pareille façon, indiquent 14,7 cc. d'alcali par gramme d'édestine. Il est donc certain que la matière mise en dissolution par l'acide a la composition d'un dichlorhydrate.

L'acidité de l'édestine non dissoute augmente avec la quantité d'acide ajoutée, jusqu'à atteindre par gramme 6,8 cc. lorsqu'on a ajouté 6 centimètres cubes d'acide. C'est la quantité répondant à un mono-chlorhydrate d'édestine. Pour les doses d'acide supérieures à 6 centimètres cubes, l'acidité du résidu demeure sensiblement constante, avec un léger accroissement, cependant cette augmentation est due à la production d'un autre dérivé chlorhydrique de l'édestine, dérivé qui s'appelle édestane. Cette substance contient plus d'acide que le dichlorhydate, mais ses sels, avec ses acides sont peu solubles dans l'eau.

Le tableau XII montre qu'une petite quantité d'édestine est dissoute par l'eau pure, aussi bien qu'avec une addition de 2 centimètres cubes d'acide centi-normal. Cela tient évidemment à l'entraînement d'un peu de matière en suspension lors du prélèvement de l'échantillon. Dans les essais répondant à 3, 4, 5 centimètres cubes d'acide ajouté, il y a aussi un peu d'édestine dissoute, mais il faut observer que les liquides sont alors opalescents et neutres, et qu'on a affaire à une formation locale de dichlorhydrate, qui est précipité ensuite au contact de l'édestine en excès.

Avec 6 centimètres cubes d'acide, il y a dissolution d'édestine, mais l'acidité moindre de cette portion indique que la totalité de la matière n'avait pas été dissoute par l'acide. Au dessus de cette dose de 6 centimètres cubes, une quantité croissante d'édestine se dissout, jusqu'à ce qu'il n'y ait plus avec 14 centimètres cubes qu'un résidu insignifiant. Si l'édestine a comme poids moléculaire environ 14500 et forme un chlorhydrate insoluble avec 1 molécule HCl, il faudrait environ 6 centimètres cubes d'acide centi-normal pour convertir en ce chlorhydrate 1 gramme d'édestine séchée à l'air. Le tableau XII montre que l'édestine ne se dissout pas pour les doses inférieures à 6 centimètres cubes par gramme : la dissolution ne devrait se faire théoriquement que pour 7 centimètres cubes d'acide, mais il faut compter l'acidité initiale d'environ 1 centimètre cube de l'édestine.

On voit aussi que le dérivé soluble contient deux fois plus de molécules d'acide que le dérivé insoluble ; en effet, il suffit de comparer la marche de la progression de l'acidité pour le liquide, avec les doses d'acides ajoutées ; lorsque toute l'édestine a été changée en chlorhydrate insoluble, chaque nouvelle addition d'acide met en dissolution une quantité égale d'acide introduit antérieurement et déjà combiné.

Si le poids moléculaire de l'édestine est environ 14500, chaque centimètre cube d'acide centi-normal, au delà de 7 centimètres cubes doit dissoudre 0,145 gr. d'édestine. D'après le tableau, le poids dissous par chaque nouvelle addition de 1 centimètre cube d'acide est moindre, mais cela provient de la formation d'un corps plus basique, l'édestane, dont les sels sont peu solubles et absorbent plus d'acide que l'édestine. Dans les essais précédents il se produit environ 8 $^0/_0$ d'édestane.

Il résulte de nos expériences que l'édestine se comporte comme une véritable base et entre en réaction ionique avec HCl. La combinaison intégrale réalisée avec une base aussi faible doit être attribuée à la grande dilution des solutions d'édestine, car une solution à 5 $^0/_0$ de cette base répond à un liquide N/300.

La précédente méthode de détermination pour les quantités d'édestine dissoute par l'acide chlorhydrique a été appliquée à la préparation de chlorhydrates obtenus par le même procédé que l'édestine pure. La seule modification consiste à filtrer les solutions acides sur de petites feuilles de pulpe de papier, en opérant par succion et à laver le filtre avec 20 centimètres cubes d'eau.

Comme une partie de ces préparations était soluble dans l'eau, c'est-à-dire le dichlorhydrate, on a retranché de ce qui est dissous dans chaque essai où de l'acide avait été employé, la dose dissoute par l'eau pure, la différence représentait évidemment l'édestine dissoute par l'acide supposé seul. Les résultats sont consignés dans le tableau XV.

Il y a évidemment des écarts et des irrégularités, mais surtout pour les doses très faibles ou très fortes d'acide, c'est-à-dire dans les cas où une très faible différence dans la manipulation peut provoquer la plus grande variation dans les résultats.

Dans ce tableau, 60 $^0/_0$ environ de l'édestine paraissent avoir été dissous par l'acide ; mais les 40 $^0/_0$ restant comprennent l'humidité, les cendres, les composés acides de l'édestine solubles, enfin un peu d'édestane ; il faut ajouter seulement 6 centimètres cubes d'acide pour mettre en solution tout le mono-chlorhydrate existant dans chaque préparation.

TABLEAU XV

Edestine dissoute par l'acide chlorhydrique N/100

Préparation		1 cc.	2 cc.	3 cc.	4 cc.	5 cc.	6 cc.
N° 2	I	0,1041	0,2306	0,3291	0,4726	0,5426	0,6301
	II	—	0,2451	0,3279	—	0,5301	0,6023
N° 4		0,0920	0,2300	0,3260	0,4425	0,5681	0,6380
N° 11	I	0,1194	0,2540	0,3679	0,4445	0,4950	0,5085
	II	0,0738	0,1968	0,3398	0,4498	0,5369	0,6068
N° 15	I	0,0910	0,2225	0,3250	0,4332	0,5528	0,5762
	II	0,1015	0,2291	0,3455	0,4445	0,5365	—
N° 20	I	0,1295	0,2655	0,3761	0,4790	0,5115	—
	II	0,1140	—	0,3484	—	—	—
	III	0,0870	0,2095	0,3335	0,5125	0,6035	—
	IV	0,0745	0,2055	0,2935	0,4030	0,4625	—

Résultats moyens

Préparation	1 cc.	2 cc.	3 cc.	4 cc.	5 cc.	6 cc.
N° 2	0,1041	0,2409	0,3285	0,4726	0,5364	0,6163
» 4	0,0920	0,2300	0,3260	0,4425	0,5681	0,6380
» 11	0,0966	0,2254	0,3539	0,4472	0,5160	6,5577
» 15	0,0966	0,2263	0,3352	0,4388	0,5446	0,5762
» 20	0,1012	0,2268	0,3379	0,4648	0,5258	—

Le tableau suivant, XVI, donne la quantité d'édestine dissoute par chaque centimètre cube d'acide chlorhydrique centi-normal pour chaque préparation.

TABLEAU XVI

Préparation	1 cc.	2 cc.	3 cc.	4 cc	5 cc.	6 cc.	HCl N/100
N° 2.	0,1041	0,1204	0,1095	0,1181	0,1073	0,1027	
» 4.	0,0920	0,1150	0,1087	0,1106	0,1136	0,1063	
» 11.	0,0966	0,1127	0,1179	0,1118	0,1032	0,0920	
» 15.	0,0966	0,1131	0,1117	0,1097	0,1089	0,0960	
» 20.	0,1015	0,1164	0,1126	0,1162	0,1052	0,1022	

Ces chiffres, quoique moins réguliers que ceux obtenus avec l'édestine pure et neutre, sont cependant en concordance avec ceux-ci.

Pour trouver l'influence que l'acide combiné peut exercer sur la solubilité dans HCl, on a fait une série analogue avec la préparation 13 qui consiste principalement en sulfate d'édestine ; on obtient ainsi au tableau XVII les quantités de sulfate d'édestine dissoutes par l'acide HCl N/100.

TABLEAU XVII

Préparation	0 cc.	2 cc.	3 cc.	4 cc.	5 cc.	6 cc.	7 cc.	8 cc.	9 cc.	10 cc.	11 cc.	12 cc.
N° 13.	0,0000	0,0150	0,0420	0,0825	0,1500	0,3070	0,4435	0,4776	0,5616	0,6860	0,7521	0,8378

Il y a donc peu de dissolution au-dessous de 6 centimètres cubes, c'est-à-dire jusqu'à ce que tout le sulfate ait été converti en chlorhydrate. Au delà de 7 centimètres cubes, la marche devient la même que pour le monochlorhydrate d'édestine ; il est évident que l'acide sulfurique contribue très peu à la solution de l'édestine, puisque le sulfate répondant au dichlorhydrate est insoluble dans l'eau.

VI. Solubilité de l'édestine dans l'acide sulfurique

La préparation 23, composée presque uniquement de sulfate de la base, exige pour se dissoudre environ dix fois plus d'acide sulfurique déci-normal que le chlorhydrate ne nécessite d'acide chlorhydrique. On a dû employer de l'acide déci-normal, mais les chiffres de la table suivante XVIII, sont exprimés en acide centi-normal pour éviter toute confusion dans la comparaison de ce tableau avec les précédents.

La préparation a une acidité initiale de 10 centimètres cubes d'acide N/100 par gramme. On a ajouté cette quantité à celle d'acide ensuite ajoutée, de sorte qu'on peut se rendre compte de tout l'acide pouvant entrer en réaction.

TABLEAU XVIII

Préparation 23. — Sulfate d'édestine dissous

SO^4H^2 N/100	10 cc.	20 cc.	30 cc.	40 cc.	50 cc.	60 cc.	70 cc.
	0,0000	0,0705	0,1750	0,4355	0,6245	—	0,9075
	0,0000	0,0510	0,2280	0,4740	0,6950	0,8680	0,9088

Sulfate d'édestine dissous par centimètre cube SO^4H^2 N/100. — Solution

0,0000	0,0035	0,0058	0,0109	0,0125	—	0,0130
0,0000	0,0020	0,0076	0,0118	0,0139	0,0145	0,0130

Acidité de la solution de sulfate d'édestine en centimètres cubes

0,0	3,0	6,0	18,0	33,0	—	67,0
0,0	2,0	8,5	21,5	37,5	57,0	64,0

Acidité de la solution par gramme d'édestine dissoute

SO^4H^2 N/100	10 cc.	20 cc.	30 cc.	40 cc.	50 cc.	60 cc.	70 cc.
	0,0	43,0	35,3	41,3	52,9	—	73,7
	0,0	39,2	37,3	45,4	54,0	65,7	71,0

Il résulte de là qu'il faut plus d'acide sulfurique pour dissoudre une quantité donnée d'édestine que d'acide chlorhydrique. Le sulfate d'édestine répondant au dichlorhydrate est soluble dans l'eau. Le composé soluble formé avec une quantité suffisante d'acide sulfurique peut être, ou bien un sel d'édestine, ou bien un dérivé par hydrolyse qui se produit d'abord et qui donne ensuite naissance à des composés solubles, en présence d'un excès d'acide sulfurique. Cette dernière hypothèse n'a pu être vérifiée, mais elle semble probable en se rappelant le mode d'action de l'acide HCl et la formation d'édestane.

VII. Solubilité de l'édestine dans les acides phosphorique et acétique

L'acide phosphorique réagit comme un acide monobasique, ce qui s'accorde avec sa dissociation en H et PO^4H^2. 1 gramme d'édestine séchée à l'air et en suspension dans 6 centimètres cubes est dissous complètement par addition de 14 centimètres cubes d'acide phosphorique N/100. Avec 13 centimètres cubes, on dissout seulement 0,8920, le chiffre théorique devant être 0,923.

L'acide acétique réagit aussi avec la quantitée calculée d'édestine, car 13 centimètres cubes d'acide acétique N/100 dissolvent 0,8804 d'édestine. Mais les deux acides dissolvent plus d'édestine que la quantité équivalente de HCl, car 13 centimètres cubes de ce dernier centi-normal, dissolvent seulement 0,7770. La différence est due à la production de quantités non constantes d'édestane comme le montre l'essai suivant : à des fractions de 3 grammes d'édestine en suspension dans 6 centimètres cubes, on ajoute 14 centimètres cubes de solution centi-normale de chaque acide. Après 2 heures à 25°, on neutralise exactement et on introduit un même volume d'eau salée à 20 %. La quantité d'édestane insoluble était de 0,1786 pour HCl, 0,1484 pour PO^4H^3 et 0,0565 pour l'acide acétique.

Les résultats sont en concordance avec les degrés d'ionisation de ces acides et expliquent les réactions relativement incomplètes qu'ils donnent.

VIII. Solubilité de l'édestine dans l'acide nitrique

L'acide nitrique dissout le chlorhydrate d'édestine à peu près comme l'acide chlorhydrique, mais il faut à 20° plus d'acide nitrique pour dissoudre l'édestine neutre.

A 35° ; 1 gramme d'édestine neutre séchée à l'air et équivalent à 0,93 de produit séché à 110° est dissous complètement par 14 centimètres cubes AzO^3H N/100, mais avec 12 centimètres cubes, il y a un fort résidu. Au contraire, à 20°, 1 gramme est complètement dissous par 20 centimètres cubes, tandis qu'il y a un faible résidu avec 19 centimètres cubes et une quantité notable indissoute pour 18 centimètres cubes.

Cette quantité d'acide est en si bonne concordance avec celle exigée pour un trinitrate, qu'on est porté à admettre l'existence d'un tel composé, mais il n'y a pas encore de démonstration.

Le fait que le composé nitrique à 2 molécules d'acide est plus soluble à chaud qu'à froid, est en harmonie avec les réactions connues de l'acide nitrique vis-à-vis les protéoses et diverses autres substances protéiques.

IX. Combinaisons de l'édestine avec les alcalis

Il est bien connu que les protéines se combinent avec les alcalis comme avec les acides et ressemblent à ce point de vue aux bases de la purine qui sont bases fortes et acides faibles ; le sel d'argent est employé pour l'isolement de ces bases.

On a essayé souvent et sans succès d'obtenir des combinaisons définies des protéines avec les oxydes des métaux lourds ; la cause de l'insuccès paraît remonter à la présence dans la protéine d'acides, lorsqu'on fait la neutralisation au tournesol ; les sels des métaux lourds sont ainsi dissociés, ce qui rend difficile ou impossible la production des combinaisons avec la protéine.

Les expériences suivantes montrent que l'édestine forme des composés définis avec le potassium et avec le sodium.

X. Solubilité de l'édestine dans les solutions d'hydrate de soude

La préparation 31 qui était strictement neutre à la phtaléine a été employée, en opérant comme on l'avait fait pour obtenir la solubilité de l'édestine avec une quantité définie d'HCl.

Des fractions de 1 centigramme de matière séchée à l'eau sont mises en suspension dans l'eau privée de CO^2, de façon que le volume soit 20 centimètres cubes, compris l'alcali ajouté ensuite. On ajoute 2, 3 centimètres cubes jusqu'à 7 centimètres cubes d'alcali N/100. Après avoir agité souvent pendant 1 heure ; on laisse déposer encore pendant 1 heure et on pipette 10 centimètres cubes de chaque liquide surnageant, lorsque 10 centimètres cubes sont évaporés et séchés à 110°.

Le tableau XIX donne la quantité d'édestine dissoute par la soude N/100 et le tableau XX, le poids de protéine dissous par 1 centimètre cube de cette même soude.

TABLEAU XIX

NaOH N/100	2 cc.	3 cc.	4 cc.	5 cc.	6 cc.	7 cc.
	0,1244	0,2564	0,4358	0,6086	0,7834	0,8990

TABLEAU XX

2 cc.	3 cc.	4 cc.	5 cc.	6 cc.	7 cc.
0,0622	0,0855	0,1090	0,1217	0,1306	0,1283

La quantité d'édestine dissoute par centimètre cube s'élève avec la dose d'alcali et atteint son maximum pour 6-7 centimètres cubes; cela tient certainement à la difficulté d'éliminer toute parcelle de matière en suspension lors de la prise d'échantillon, surtout pour les faibles doses d'alcali; car alors la majeure partie de l'édestine reste insoluble; en second lieu une partie de la combinaison sodique de l'édestine reste retenue par les particules d'édestine déposée. Ces diverses causes interviennent beaucoup moins quand la dose d'alcali est forte et que par conséquent la proportion d'insoluble devient faible.

Avec une autre préparation 30, qui exigeait 2 centimètres cubes alcali N/100 pour la neutralisation de 1 gramme, l'action de la soude N/100 a été la suivante :

TABLEAU XXI

1 cc.	2 cc.	3 cc.	4 cc.	5 cc.	6 cc.	7 cc.	8 cc.	9 cc.	NaOH N/100
0,0490	0,0940	0,1636	0,3208	0,4800	0,6060	0,7120	0,8188	0,8782	

L'influence de l'acide carbonique contenu dans la préparation se manifeste visiblement, puisqu'il faut ici 9 centimètres cubes pour dissoudre la même quantité qu'on obtenait avec 7 centimètres cubes dans la préparation neutre n° 31.

XI. Solubilité de l'édestine dans l'hydrate de potasse

On opère comme avec la soude et en utilisant la préparation 28 dont 1 gramme exige 2 centimètres cubes KOH N/100 pour sa neutralisation. Les tableaux XXII et XXIII donnent respectivement les quantités dissoutes par chaque dose et par centimètre cube.

TABLEAU XXII

1 cc.	2 cc.	3 cc.	4 cc.	5 cc.	6 cc.	7 cc.	8 cc.
0,0000	0,0150	0,0938	0,1944	0,3294	0,4772	0,7592	0,8500

TABLEAU XXIII

3 cc.	4 cc.	5 cc.	6 cc.	7 cc.	8 cc.
0,0938	0,0972	0,1098	0,1193	0,1518	0,1417

Ici encore la quantité d'édestine dissoute par centimètre cube augmente, avec la dose d'alcali employée, la dose, répondant à 8 centimètres cubes étant très voisine de celle qui répond à une combinaison molécule à molécule entre KOH et l'édestine. Pour 7 centimètres cubes, il y a eu évidemment une erreur accidentelle.

Avec la préparation 30, on obtient encore.

TABLEAU XXIV

1 cc.	2 cc.	3 cc.	4 cc.	5 cc.	6 cc.	7 cc.	8 cc.	9 cc.	10 cc.
0,0586	0,0574	0,1146	0,2496	0,3984	0,5220	0,6292	0,7626	0,8120	0,8558

TABLEAU XXV

3 cc.	4 cc.	5 cc.	6 cc.	7 cc.	8 cc.	9 cc.	10 cc.
0,1146	0,1248	0,1328	0,1305	0,1258	0,1288	0,1160	0,1060

Pour les doses de 5 à 8 centimètres cubes la quantité dissoute est seulement de 15 milligrammes inférieure au chiffre répondant à une combinaison moléculaire, la marche est ici plus régulière que pour la préparation 28, ce qui peut tenir à ce que les cristaux de 30 sont de plus grande dimension que ceux de 28.

La préparation 25 donne de même pour la dissolution d'édestine répondant à chaque dose de potasse.

TABLEAU XXVI

2 cc.	3 cc.	4 cc.	6 cc.	8 cc.	10 cc.	12 cc.	13 cc.
0,0058	0,0048	0,1380	0,1588	0,2694	0,5044	0,7790	0,8678

Cette préparation qui était neutre à la précipitation était devenue acide par suite du lavage et de la dessiccation sans précaution contre l'accès de CO^2 ; il fallait 4 centimètres cubes de potasse N/100 pour neutraliser 1 gramme.

Pour les additions de 2 et 3 centimètres cubes d'alcali, l'édestine insoluble se déposait et laissait surnager un liquide parfaitement clair. A partir de 6 centimètres cubes la marche devient la même que pour les autres préparations.

Les préparations formées par un mélange de mono et de dichlorhydrate d'édestine sont complètement dissoutes pour addition de potasse ou de soude. N/100 pour environ 7 centimètres cubes de ces solutions par gramme d'édestine. La proportion d'édestine dissoute dans ces cas par un petit excès d'alcali ne peut être déterminée, car les solutions sont laiteuses, ne pouvant être filtrés à cause de l'émulsion que forme le monochlorhydrate non dissous avec l'édestine libre venant du bichlorhydrate soluble.

Les solutions d'édestine potassée ou sodée deviennent troubles après quelques heures et déposent de la protéine du liquide sursaturé; les solutions de l'édestine combinée à la chaux ou à la baryte, lesquelles se forment seulement en présence d'une plus grande quantité de ces bases minérales, sont moins stables que celle des composés sodés ou potassés, et déposent une grande proportion de la protéine avec une forte dose de base; il est probable que la substance précipitée est un dérivé de l'édestine, mais il n'a pas été étudié de plus près.

Les solutions d'édestine potassée ou sodée sont précipitées par une trace très faible de sels neutres, mais ne sont pas modifiées par les corps non électrolysables tels que le sucre ou l'alcool, à moins d'une très grande quantité de ces substances. Le précipité formé dans ce cas est entièrement et immédiatement dissous par l'addition d'une quantité suffisante de chlorure de sodium, et dans cette solution les composés d'édestine montrent les propriétés d'une globuline.

L'édestine sodée ou potassée se comporte vis-à-vis des sels comme le bichlorhydrate d'édestine. En l'absence de sels, leurs solutions aqueuses sont claires; il en est de même des solutions dans l'eau salée concentrée.

XII. Solubilité de l'édestine dans les solutions de carbonate de soude

A des fractions de 1 gramme d'édestine (n° 30) mises en suspension dans l'eau de façon à avoir un volume final de 20 centimètres cubes, on ajoute des quantités croissantes de Na^2CO^3 déci-normal. On agite, puis laisse déposer; comme les liquides à 0,2, 0,4, 0,6 c. c. de carbonate se déposent très lentement, on les filtre et on évapore 10 centimètres cubes résidu séché et pesé. Les tableaux XXVII et XXVIII donnent l'édestine dissoute par les diverses doses de carbonate à près de 1/10 de centimètre cube de cette même solution décinormale :

TABLEAU XXVII

0,2 cc.	0,4 cc.	0,6 cc.	1 cc.	1,4 cc.	1,8 cc.	2,2 cc.	2,4 cc.	2,5 cc.
0,0090	0,0376	0,0580	0,2202	0,4722	0,6036	0,7510	0,8160	0,8618

TABLEAU XXVIII

1 cc.	1,4 cc.	1,8 cc.	2,2 cc.	2,4 cc.	2,5 cc.
0,0405	0,0518	0,0455	0,0433	0,0421	0,0423

Il y a très peu d'édestine dissoute par les doses inférieures à 0,6 c. c. probablement à cause d'un peu d'acide carbonique existant dans la préparation; au-dessus de cette dose, la quantité d'édestine dissoute est proportionnelle à la quantité de carbonate de soude employé.

Pour neutraliser une préparation de chlorhydrate d'édestine, il faut plus de carbonate de soude que d'hydrate de potasse, 5 grammes de la préparation 38 sont mis en suspension dans l'eau; on ajoute 5 centimètres cubes de carbonate de soude déci-normal. On agite, puis on filtre, lave et ajoute au filtrat 5 centimètres cubes d'acide chlorhydrique déci-normal. On fait bouillir, et après refroidissement on neutralise à la phtaléine par 3,8 c. c. d'hydrate de potasse. Il est donc évident que 3,8 c. c. seulement de l'acide combiné ont été neutralisés par le carbonate de soude, alors que cet acide combiné pouvait neutraliser 5 centimètres cubes d'alcali caustique.

Conclusions

1. Les protéines sont des bases et entrent en réaction ionique avec les acides et forment avec ceux-ci de vrais sels.

2. Les préparations de protéines obtenues habituellement de solutions légèrement acides ou neutres au tournesol sont des sels de protéine basique.

3. L'acide de ces sels peut être séparé des protéines insolubles dans l'eau, en neutralisant ces solutions à la phénolphtaléine, avec de la soude ou de la potasse. L'acide combiné à la protéine peut être identifié en solution aqueuse en séparant par le filtre la protéine insoluble et évaporant le liquide et analysant le résidu au point de vue de ses sels alcalins.

4. Les préparations habituelles d'édestine contiennent surtout des chlorhydrates, si le chlorure de sodium a été employé pour les faire cristalliser, ou surtout des sulfates si on a utilisé le sulfate d'ammoniaque. Les sels d'édestine qui cristallisent sont ceux des ions négatifs présents dans le liquide. Le sel prédominant étant celui de l'ion négatif le plus abondant au moment de la cristallisation.

5. Les préparations d'édestine faites à l'aide d'eau salée se dissolvent fortement quand on les lave à l'eau pure. La portion dissoute est deux fois plus acide à la phtaléine que le résidu insoluble.

6. L'acidité de la portion insoluble dans l'eau répond à une combinaison d'une molécule édestine avec une molécule d'acide chlorhydrique, en admettant pour l'édestine un poids moléculaire d'environ 14500, c'est-à-dire la densité du poids moléculaire le plus simple déduit de l'analyse, en comptant 2 atomes de soufre par molécule. L'édestine donne un mono et un dichlorhydrate.

7. Les cristaux d'édestine sont, autant qu'on a pu le déterminer, isomorphes avec ceux de ses sels, l'influence de l'énorme molécule d'édestine l'emportant. A ce point de vue l'édestine est analogue à l'hémoglobine dont les composés avec l'oxygène et l'oxyde de carbone sont aussi isomorphes.

8. La base libre d'édestine en suspension dans l'eau est dissoute par la quantité presque théorique d'acide chlorhydrique, calculée pour la réaction de 1 molécule édestine et 2 molécules acide. En faisant des additions successives d'acide, il n'y a pas dissolution jusqu'au moment où l'on a vaiié la moitié de la quantité théorique d'acide, en continuant au delà de cette dose, il se dissout une quantité de base proportionnelle au poids d'acide. L'acidité de la portion dissoute augmente deux fois plus que celle de l'acide ajouté, ce qui concorde avec la formation d'un monochlorhydrate, insoluble, changé ensuite en dichlorhydrate soluble.

9. Pour dissoudre une quantité donnée d'édestine, il faut un peu plus que la dose théorique d'HCl. Car un dérivé basique de l'édestine, peu soluble, prend naissance par des ions hydrogène séparés de HCl, dans la dissociation hydrolytique du chlorhydrate.

10. Comme les solutions de dichlorhydrate d'édestine ne paraissent pas précipiter par dissociation hydrolytique, il est probable que l'hydroxyde d'édestine peut se former et rester dissous dans les conditions de l'expérience.

11. Les sulfates d'édestine sont moins solubles que les chlorhydrats correspondants et par suite les préparations faites avec du sulfate d'ammonium ne sont pas solubles dans l'eau. Pour dissoudre une quantité donnée d'édestine il faut 10 fois plus de SO^4H^2 que de HCl. On n'a pas obtenu jusqu'ici de composé définis avec l'acide sulfurique.

12. L'acide chlorhydrique dissout la quantité théorique d'édestine d'une façon beaucoup plus approchée que l'acide acétique, et ce dernier moins ionisé forme dans un même temps 3 fois moins du composé basique, que ne l'a fait l'acide chlorhydrique.

13. L'acide phosphorique réagite sur l'édestine comme un acide monobasique, suivant sa décomposition en ions H et PO^4H^2, mais il faut un peu plus que la quantité théorique de cet acide pour dissoudre un poids donné d'édestine.

14. L'acide nitrique forme avec l'édestine un sel correspondant au dichlorhydrate; à 30° le binitrate est beaucoup plus soluble dans l'eau qu'à 20°, de sorte qu'une solution limpide à 5 $^0/_0$ de ce sel forme par refroidissement un fort précipité.

15. L'édestine se combine à la potasse et à la soude en proportion moléculaire.

16. La dose d'alcali nécessaire pour dissoudre un poids donné d'édestine est environ 15 fois plus grande pour l'ammoniaque que pour la potasse et la soude.

17. Pour dissoudre un poids donné d'édestine, il faut trois fois plus de sodium à l'état de carbonate qu'à celui d'hydrate d'oxyde.

18. L'édestine possède les propriétés typiques des globulines, étant insoluble dans l'eau, mais soluble dans les solutions de chlorure de sodium suffisamment concentrées.

19. Le monochlorhydrate d'édestine est à peu près insoluble dans l'eau, mais soluble dans les solutions salines. Le dichlorhydrate d'édestine et les combinaisons de cette base avec la potasse ou la soude sont solubles dans l'eau pure, mais insoluble, en présence d'une trace de sels neutres.

En présence d'une plus grande quantité de sels neutres, ces mêmes combinaisons se dissolvent et forment des liquides qui montrent les propriétés des globulines.

20. Le fait que l'édestine, et les combinaisons avec les acides forts sont solubles dans l'eau salée absolument neutre, montre bien que la solubilité d'une globuline ne doit pas dépendre de la présence d'un alcali comme Starke l'a annoncé récemment.

La respiration des grains d'orge.

Par **Kolkwitz.**

(*Blätter für Gersten Hopfen und Kartoffelbau*, 1901, p. 370.)

On a cherché à déterminer la quantité de gaz carbonique que dégage un poids donné d'orge dans diverses conditions, les quantités sont si faibles que leur dosage a présenté de grandes difficultés. Cette question de la respiration est passablement obscure d'après la littérature, car Detmer et Kochs la nient, tandis qu'elle a été constatée par Van Tieghem et Bonnier, et aussi par Muntz.

Le fait certain que la matière sèche des grains diminue peu à peu, ne paraît cependant laisser aucun doute sur la réalité d'une respiration et si certaines recherches ont conclu à un résultat négatif c'est probablement parce qu'elles ont été de trop courte durée ou qu'elles ont porté sur des poids de matière trop faibles.

On peut prévoir que le dégagement de gaz carbonique est très faible, d'autre part on sait que ce gaz est retenu énergiquement par les corps poreux et que le même fait se produit pour les grains secs; il en résulte évidemment que l'on obtiendra des résultats erronés pour la respiration si l'on se borne à mesurer l'acide carbonique mis en liberté.

L'acide carbonique absorbé par les grains ne se dégage que très difficilement, même dans le vide, et en outre le dégagement de ce gaz augmente, d'après mes essais préliminaires, avec la durée de l'expérience, même si le gaz carbonique séparé demeure dans l'enceinte d'expérience. Dans l'atmosphère de cette enceinte, la quantité de ce gaz devient plus considérable que dans l'air et on ne peut admettre que les grains secs, en absorbent, mais au contraire que dans les atmosphères plus riches en ce gaz, ils dégagent de ce gaz, dans les mêmes conditions, je crois dire que les causes d'erreur sont réelles, mais qu'elles n'agissent pas dans ce même sens.

Enfin il faut se demander si le dégagement n'est pas dû aux bactéries et aux spores de moisissures recouvrant les grains, bien plus qu'à ceux-ci, pris en eux-mêmes. Du moment que la matière sèche diminue avec le temps, il semble que la production de gaz carbonique, soit attribuable réellement aux grains comme au point de vue chimique, les spores séchées et les grains contiennent les mêmes éléments, azote, hydrate de carbone, matière, grains, etc., il n'y a aucune raison pour que, au point de vue respiration, il y ait une différence. On n'a pas de donnée sur la respiration des spores, mais ce serait facile de l'étudier avec les spores de Panicillium par exemple, et d'ailleurs si l'on admet que spores et grains se comportent d'une façon analogue comme respiration, on peut négliger le dégagement de CO^2 dû aux bactéries ou moisissures, car le poids de leur matière protoplasmique est tout à fait négligeable devant celui des grains.

Méthode et appareils. — Le procédé qui paraît le plus simple consiste à faire passer vers les grains un courant d'air privé de gaz carbonique et à absorber ensuite l'acide carbonique, entraîné, par exemple à l'aide d'eau de baryte ; mais en employant 7 kilogrammes d'orge, et un débit d'air très régulier fourni par un moteur à air chaud, on n'observe même après plusieurs heures aucun trouble de l'eau de baryte.

Les quantités étaient donc très faibles, on a pensé alors à laisser s'accumuler le gaz dans un flacon fermé, les grains étant au contact d'une quantité limitée d'air ; mais il ne faut pas songer à employer des bouchons de caoutchouc ; cette matière étant capable d'absorber de l'oxygène et de rendre du gaz carbonique. Cette cause d'erreur était d'autant plus à redouter qu'on opérait à température assez élevée. On a donc employé des récipients fermés par fusion d'une pointe de verre.

On doit placer les grains dans un thermostat, il y a de grandes inégalités de température, de sorte que les grains extérieurs peuvent donner naissance à un dégagement de vapeur d'eau qui va se condenser sur les grains placés au milieu et restés plus froids. Ces diverses difficultés montrent quelles précautions on doit prendre pour l'installation de l'appareil.

Si l'on suppose réunir dans un ballon, les gaz où l'on veut doser CO^2, on fait une série d'extractions de ce gaz en le mettant au contact d'eau de baryte ; avec 8 extractions, on peut admettre que la totalité a été retenue par la baryte. L'eau de baryte est titrée avant et après l'opération à l'acide oxalique. Au début de l'expérience, on ne laisse au contact des grains que de l'air entièrement privé d'acide carbonique.

On a fait varier le poids d'orge mis en œuvre, mais la durée de l'essai doit être en raison inverse du poids avec 5-11 kilogrammes. On peut se borner à quelques jours, tandis qu'avec 200 grammes il faut plusieurs semaines.

Influence de l'humidité. — On trouve que 1 kilogramme orge à 10-12 °/₀ eau donne en 24 heures 0,3 à 0,4 mgr. de CO^2 à la température de la chambre. Ce chiffre est porté à 1,3-1,5 mgr. si l'humidité est de 14 à 15 °/₀.

Pour une humidité plus grande que 15 °/₀, il faut s'adresser à des grains fraîchement récoltés ; si en effet on essaie d'employer des grains humectés artificiellement, les résultats sont tout différents. En trempant des grains 1/2 heure à l'eau, puis les laissant essorer jusqu'à une humidité de 15 °/₀, ces grains dégagent en 24 heures par kilogramme, 13 milligrammes de CO^2, tandis que des grains fraîchement récoltés et ayant aussi 15 °/₀ eau ne donnent que 1,5 mgr. dans le même temps.

L'humidité de 15 °/₀ représente à peu près la limite de maturation et si l'on considère des grains encore mous ayant par exemple 33 °/₀ d'humidité ils dégagent 2000 milligrammes en 24 heures par kilogramme, soit 7000 fois plus que pour une humidité de 11 °/₀.

Influence de la température. — Le dégagement de gaz croît avec la température. Pour une orge à 10-12 °/₀ eau, qui fournit à 30° 6 milligrammes de CO^2 par 24 heures et par kilogramme, on obtient 15 milligrammes à 50°.

Cet accroissement est faible, en le comparant à celui que produit une augmentation d'humidité. Pour une humidité de 14-15 °/₀ le dégagement est de 1,3-1,5 mgr. à la température de la chambre, de 7-8 milligrammes à 30° et de 20 milligrammes à 50°.

Influence de l'oxygène. — L'activité respiratoire augmente, comme on pouvait s'y attendre, lorsqu'on emploie comme atmosphère un mélange à parties égales d'air et d'oxygène. L'acide carbonique apparaît même pour les grains desséchés, ce qui prouve la perméabilité des enveloppes même sèches pour les gaz.

Alors qu'on obtient 1,5 mgr. de CO^2 par kilogramme et par 24 heures avec l'air seul, on arrive à 3,7 mgr. en employant un mélange à parties égales d'air et d'oxygène.

Influence de la division. — La respiration continue pour l'orge concassée, et elle est même plus active, environ les 3/2 de celle du grain entier, au moins si l'on opère sur la farine fraîchement faite. On peut expliquer cet accroissement soit par un plus grand état de division et une absorption plus facile de l'oxygène, soit à une répartition inégale de l'humidité qui pourrait dépasser 15-16 °/₀ dans certaines parties.

Si l'on arrose la farine avec de l'eau, l'humidité monte à 50-55 °/₀ et la respiration fournit 3 grammes de gaz carbonique par kilogramme et par 24 heures. Si l'on coupe les grains seulement en deux parties par une section transversale, on constate que la portion contenant l'embryon dégage à poids égal sensiblement trois fois plus de gaz que l'autre moitié. Il existe donc même à l'état de repos une différence physiologique entre l'embryon et l'endosperme. Cette observation démontre également que la respiration est bien un phénomène propre du grain, et qu'on ne saurait l'attribuer aux ferments qui recouvrent les enveloppes.

Si l'on emploie une véritable farine faite au moulin, la production de gaz atteint, pour une humidité de 10-11 °/₀ un chiffre considérable, 80 milligrammes par kilogramme et par 24 heures, et cette farine mouillée fournit 1600 milligrammes de CO^2. L'essai ne peut être fait utilement que dans les premières heures, suivant le concassage, car un peu plus tard, il se produit un développement de bactéries, et un dégagement anormal de gaz ; mais la comparaison de deux poids de gaz carbonique donnés l'un par la farine fine 1600 milligrammes, l'autre par une division grossière montre bien l'influence du protoplasma dont une portion est tirée par la grande division du grain.

En humectant la farine avec de l'alcool concentré pendant plusieurs jours, puis l'alcool évaporé, reprenant à plusieurs reprises par l'eau, on obtint finalement un dégagement de 1000 milligrammes au plus, c'est-à-dire encore une diminution due à une destruction plus grande de protoplasma.

Enfin si la farine est humectée par une solution à 2 °/₀ de bichlorure de mercure, le poids de gaz se réduit à 30 milligrammes par kilogramme et par 24 heures et cependant la dose de sublimé indiquée au phénomène est pleinement suffisante pour détruire toute vie dans le grain.

VARIA

L'Industrie des allumettes phosphorées.

Par **M. Julius Ephraïm** (1)

Le gouvernement allemand paraît disposé à interdire la fabrication et la vente des allumettes à phosphore jaune. On anéantirait ainsi l'industrie des allumettes phosphoriques pour résoudre la question de la nécrose. Au cours de ces dernières années, on s'est beaucoup préoccupé, dans divers pays, des moyens d'éviter cette maladie. Parmi les travaux les plus étudiés sur la question des dangers que présente le phosphore jaune pour l'économie humaine, il faut citer le rapport de MM. F. E. Thorpe, Thomas Olivier et George Cunningham (2). Nous extrairons souvent, en tant que cela peut avoir d'intérêt au point de vue chimique, des renseignements de ce mémoire capital.

La préparation du phosphore jaune est dangereuse, parce que ce corps possède la propriété d'émettre des vapeurs. Bien que son point d'ébullition soit à 270°, il est remarquablement volatil à la température ordinaire. Si l'on fait passer un courant d'un gaz indifférent, comme de l'azote ou de l'anhydride carbonique sur du phosphore jaune, on en entraîne ainsi une quantité assez considérable. On pourra peser la quantité entraînée en faisant passer ensuite le gaz dans du sulfure de carbone, et évaporant la solution obtenue. Dès que la température s'élève, la quantité de phosphore vaporisé augmente. Partant de ce principe, on a prescrit, dans divers pays, que la température des séchoirs ne s'élevât pas au-dessus d'une certaine limite. D'après Schœnbein, la vapeur de phosphore, en elle-même, est inodore. L'odeur de phosphore provient d'un mélange d'ozone et d'oxydes de phosphore. Le phosphore, placé à l'air, se transforme rapidement en un mélange d'oxydes P^2O^3 et P^2O^5, en devenant phosphorescent. Cette formation est toujours liée à celle d'ozone. Cela a lieu surtout vers 24°-25°, c'est à cette température que la phosphorescence est la plus forte.

La « vapeur de phosphore » contient environ 80 % d'oxydes. Bien que le phosphore soit très oxydable, l'oxygène sec est sans action sur lui à la température ordinaire. Mais sitôt qu'il y a de l'humidité, qu'on diminue la pression, ou qu'on ajoute une quantité suffisante d'un gaz indifférent, comme l'hydrogène, l'azote ou l'anhydride carbonique, l'oxydation et la phosphorescence réapparaissent.

L'oxydation est influencée par la température et la pression de l'oxygène, et par la nature du gaz indifférent. A une température donnée, elle ne se produit qu'entre certaines limites de pression.

A une pression donnée, l'oxydation et la phosphorescence deviennent de plus en plus énergiques, à mesure que la température s'élève, jusqu'à ce que le phosphore s'enflamme. Il existe des relations très étroites entre les phénomènes d'oxydation, de phosphorescence et de production d'ozone. La phosphorescence est arrêtée par les vapeurs de certains hydrocarbures, comme les essences de térébenthine et d'eucalyptus, et d'autres huiles essentielles.

La combinaison du phosphore et de l'oxygène de l'air se fait plus difficilement quand celui ci contient des vapeurs d'huiles essentielles. D'après ces faits, l'emploi de l'essence de térébenthine et d'autres hydrocarbures comme agents empêchant la nécrose, est bien fondé. Ce sont les vapeurs de phosphore, c'est-à-dire le mélange de ses oxydes, qui causent la nécrose et non le phosphore lui même. L'action, dès longtemps connue, des vapeurs d'essence de térébenthine sur l'oxydation du phosphore, est bien mise en lumière par les expériences suivantes : On plaça du phosphore en contact avec un volume donné d'air. L'oxygène fut totalement absorbé en 18 heures. On additionna de deux gouttes d'essence de térébenthine un même volume du même air : 3,4 % de l'oxygène, seulement, furent absorbés, et lorsque les vapeurs d'essence furent suffisamment mélangées à l'air, l'oxydation devint absolument nulle. Ainsi, 1 gramme d'essence de térébenthine vaporisé dans 1000 mètres cubes d'air suffit à empêcher l'oxydation du phosphore. En Hongrie on a recommandé d'additionner la pâte phosphorée de 0,5 % d'essence de térébenthine, et de suspendre dans les ateliers des draps imprégnés de ce liquide. A. Newland conseille de faire passer l'air de ventilation sur de l'essence modérément chauffée.

L'influence des vapeurs de phosphore sur les dents a été prouvée par de nombreux essais.

Des dents cariées, exposées à de l'air qui avait passé sur du phosphore humide, perdirent en douze heures 0,37 % de leur poids. Des dents pulvérisées, traitées par de l'acide phosphorique à 1 %, à la température du corps humain (40°), perdirent en trois heures 8,9 % de leur poids.

Suivant les manutentions, l'air des salles des fabriques d'allumettes contient, en phosphore total, 0,02 mgr. à 0,12 mgr. par 100 litres.

D'après l'examen des eaux de lavage, chaque ouvrier absorberait par journée de travail de dix heures, 4,2 mgr de phosphore. La quantité de phosphore dans la pâte des allumettes varie entre 3-4 et 30 %.

Les essais tentés pour empêcher la nécrose, ont été institués dans trois directions :

1°) En établissant des machines telles que la vapeur de phosphore formée ne puisse arriver aux ouvriers ;

2°) En diminuant la proportion de phosphore dans la pâte phosphorée.

3°) En cessant complètement d'employer le phosphore jaune et le remplaçant par des corps non toxiques.

La première méthode a eu du succès dans les grandes fabriques où l'on maintient l'air exempt de phosphore, grâce à un renouvellement constant. De grands ventilateurs balayent sans cesse les salles, et un violent courant d'air passe aux environs des tables de travail. Les conditions à remplir dans la construction des machines ne sont pas d'une difficulté telle qu'elles ne puissent être remplies dans l'état actuel de l'industrie, mais ces installations ne se font que dans les fabriques surveillées.

En diminuant la proportion de phosphore dans la pâte, il est évident qn'on ne peut que diminuer

(1) *Zeitschrift für angewandte Chemie* 1900, p. 976. — (2) Reports to the Secretary of State por home department on the use of phosphorus in the manufactures of Lucifer matches. Londres, 1899, 236 p.

ces inconvénients, sans les supprimer. La teneur en phosphore dépend tout d'abord du degré d'inflammabilité qu'on désire. Néanmoins, pour une teneur en phosphore donnée, on peut diminuer la quantité de phosphore réellement travaillé. En général, la masse qui garnit l'extrémité des allumettes est de composition homogène. Pour diminuer la quantité de phosphore, on a proposé, depuis quatre ans environ, de constituer la masse terminale par une série de couches. De cette façon, le noyau intérieur ne contient que très peu, ou même pas du tout de phosphore ; seule la couche extérieure en renferme une forte proportion. Ce n'est, à vrai dire, que la répétition d'anciennes expériences. Les allumettes Trevang, une des plus anciennes marques, étaient fabriquées d'après ce procédé. Cette méthode n'est employée que rarement ; au point de vue sanitaire on ne peut la considérer que comme un bien faible palliatif.

Si l'on choisit la troisième méthode, on peut tout d'abord se demander s'il existe un succédané approprié du phosphore jaune. Il s'agit de savoir si, sans phosphore jaune, on peut préparer des allumettes s'enflammant sur n'importe quelle surface. Le problème a été traité à mainte reprise. Malgré des solutions plus ou moins satisfaisantes dans certains sens, il est douteux qu'on ait effectivement trouvé une composition avantageuse à tous les points de vue. Les récompenses instituées par les gouvernements suisse et belge montrent, en tout cas, que les procédés connus jusqu'ici laissent à désirer d'un côté ou de l'autre.

Le moyen le plus ancien de préparer, sans phosphore jaune, des allumettes qui s'enflamment partout, en mettant de côté les procédés indiqués avant la découverte des allumettes phosphoriques, consiste à employer un mélange de phosphore rouge et de chlorate de potasse. De fait, on emploie ces allumettes, mais la vente en est restreinte. Leur préparation et leur emploi ne sont pas exempts de tout danger. Elles ont aussi l'inconvénient de ne pas s'enflammer tranquillement, mais d'exploser avec bruit.

On a préconisé aussi l'emploi de l'hyposulfite de plomb, mais il ne peut remplacer le phosphore à tous les points de vue.

L'emploi du plombate de chaux (Schwienig D.R.P. 86203) était bien un progrès malgré toutes les plaisanteries qu'on a pu répandre sur ce procédé. Les allumettes ainsi préparées s'enflamment sans bruit et sur toutes les surfaces lisses. Néanmoins, elles n'ont pu arriver à un emploi général ; cela provient sans doute des craintes un peu exagérées qu'on avait qu'elles pussent donner lieu à des empoisonnements par le plomb ; c'est, du reste, ce qui motiva la cessation des essais en France.

Le procédé de Sévène et Cahen (D.R. P. 101 736) au sesquisulfure de phosphore excita beaucoup l'attention des fabricants. L'emploi de sulfure de phosphore n'est cependant pas nouveau dans l'industrie des allumettes. Mais, jusqu'à Sévène et Cahen, ce n'avait été que les sulfures liquides qui avaient trouvé des applications bien limitées du reste. Le sesquisulfure possède d'autres propriétés que les autres sulfures ; il ne risque pas, en particulier, de s'enflammer trop facilement. Quelques années avant Sévène et Cahen, Bals (D.R.P. 89 700) avait proposé de fondre ensemble du soufre et du phosphore rouge, et d'employer la masse obtenue pour remplacer le phosphore jaune. L'avantage obtenu ainsi est, en tout cas, médiocre.

L'emploi de cette masse ne peut pas être considéré comme identique à l'emploi du sesquisulfure, ainsi qu'on a voulu le prétendre ensuite. L'utilisation du sesquisulfure a bien été une invention dans ce domaine. Ce procédé est employé par la régie française. L'introduction de ces allumettes a été précédée d'expériences minutieuses de sorte qu'il ne semble pas que le bruit qui se répand depuis quelque temps, qu'elles seront retirées du commerce, soit réellement fondé. Ces allumettes, connues en Allemagne sous le nom d'allumettes « S. u. C. », n'y ont pas pris un grand développement.

Le sesquisulfure de phosphore ne fond qu'à 142°, tandis que le phosphore fond à 44°. La manutention en est donc beaucoup plus sûre ; il est très stable et facile à conserver. Lemoine dit avoir gardé plusieurs années du sesquisulfure à l'air libre sans qu'il se soit décomposé. Il faut remarquer qu'il n'est pas toxique. D'après Sévène et Cahen, un homme peut en absorber 3,5 gr. sans être incommodé. Cette quantité correspond au sesquisulfure contenu dans 6 000 allumettes. La composition de la masse inflammable est la suivante :

Sesquisulfure de phosphore	6	Verre pulvérisé	6
Chlorate de potasse	24	Gélatine	18
Blanc de zinc	6	Eau	34
Ocre rouge	6		

Au reste la composition de la masse varie suivant qu'elle est destinée à garnir des allumettes soufrées, paraffinées ou des allumettes-bougies. La partie mécanique de la fabrication est, pour ses parties essentielles, la même que celle des allumettes à phosphore jaune. On peut fabriquer des allumettes S. et C. plus ou moins inflammables. On emploie beaucoup d'ouvriers pour le remplissage des boîtes en diminuant au contraire leur nombre dans d'autres opérations de la fabrication. Ces allumettes doivent être aussi bonnes que les allumettes phosphoriques ; au moins le public n'en a-t-il pas fait la différence. Cela ne parlerait pas en faveur de l'utilisation absolue du sesquisulfure car les allumettes françaises ne sont pas d'aussi bonne qualité que celles des autres pays. Le danger que doivent, sans aucun doute, présenter les allumettes S. et C. est qu'à l'humidité elles doivent dégager de l'hydrogène sulfuré. On ne peut encore dire si cet inconvénient peut rendre impossible l'emploi du sesquisulfure, bien que les propriétés nocives de l'acide sulfhydrique soient bien connues.

Il faudrait peut-être encore signaler, comme procédé pour la fabrication d'allumettes s'enflammant sur une surface quelconque, l'application qu'a faite Robert Gaus (D.R.P. 105061) des sels des acides polythioniques. Parmi ces sels ce serait surtout le pentathionate double de baryum et de cuivre qui serait susceptible d'être employé. L'emploi de ces sels n'a rien qui puisse étonner, l'hyposulfite de plomb a déjà été utilisé dans ce but. On ne peut encore dire quelles sont les qualités du sel préconisé.

ACADÉMIE DES SCIENCES

Séance du 8 septembre. — M. le Président annonce à l'Académie la perte que la Science vient de faire en la personne de M. R. Virchow, associé étranger de l'Académie, se fait l'interprète des profonds regrets de ses Confrères et prie M. Bouchard de rappeler les traits principaux de la vie de l'illustre savant.

— Allocution de *M. Bouchard* à l'occasion de la mort de *M. R. Virchow*, membre associé. M. Virchow appartenait à l'Académie depuis 1859. En 1849, il entreprenait la publication de ses *Archives d'anatomie et d'hypnologie pathologiques et de médecine clinique* qui sont le plus précieux ensemble de documents pour qui veut savoir comment s'est constituée la Médecine contemporaine. Ses travaux sont nombreux; la médecine lui doit le commencement d'une doctrine. Ce qui domine toute l'œuvre de Virchow c'est l'idée contenue et développée dans les vingt leçons sur la *Pathologie cellulaire*. Virchow n'a dit ni le *pourquoi* de la maladie ni le procédé suivant lequel la cause provoque la maladie ; mais il a dit, lui le premier, le *commencement* de la maladie, la succession des actes morbides provoqués par la cause.

Pasteur a fondé la Pathogénie, Virchow avait jeté les bases de la Pathologie. Il s'occupa d'anthropologie et même de politique. On lui attribua des paroles hostiles envers notre pays, mais il a voulu dissiper cette légende au Congrès médical de Berlin en présence de plus de cent médecins français et de l'ambassadeur de France en désavouant les paroles qu'il aurait pu prononcer au moment de la guerre entre la France et l'Allemagne.

— Sur l'irréductibilité des transcendantes uniformes définies par les équations différentielles du second ordre. Note de M. Paul Painlevé.

— Etude expérimentale de la résistance à la compression du béton, faite par M. Considère.

— Sur l'éruption de la Martinique. Note de MM. A Lacroix, Rollet de l'Isle et Giraud, délégués de l'Académie.

Jusqu'au 31 juillet, date du départ des délégués de la Martinique, l'éruption a consisté exclusivement en une phase explosive, elle n'a produit aucune coulée de lave.

On n'a constaté ni fente béante (en dehors du cratère), ni changement de niveau du rivage, ni affaissement ou soulèvement notable dans l'intérieur des terres, ni modifications appréciables des fonds au voisinage de la côte ; aucune secousse importante de tremblement de terre n'a été ressentie, les grandes explosions ont été accompagnées d'une dépression subite et de petits ras de marée, parfois meurtriers, au Carbet et se faisant sentir jusqu'à Fort-de-France.

Les blocs de lave incandescente n'ont été projetés qu'à quelques centaines de mètres du cratère, mais l'aire de distribution des cendres et des lapillis s'est étendue sur toute la Martinique lors des grandes explosions.

L'aire de dévastation complète a été, jusqu'au 31 juillet, limitée à une zone périphérique de 2 kilomètres à 3 kilomètres autour du cratère et à une zone comprenant toute la côte ouest entre l'îlot de la Perle et la première maison du Carbet.

Une caractéristique importante de cette éruption réside dans la fréquence des poussées très denses du gaz et de vapeur entraînant des cendres, qui ont coûté la vie à tant d'infortunées victimes. Les émissions boueuses ont été répétées et importantes, les manifestations électriques tout à fait remarquables.

C'est au milieu de la zone dévastée, nettement dissymétrique par rapport au volcan, que se trouvent une grande quantité de fumerolles sulfhydriques, dans la direction du Sud-Ouest et dans le prolongement de la large brèche ouverte dans le haut de la Montagne Pelée.

Ces fumerolles jalonnent, dans la vallée de la Rivière Blanche, une direction de fissures se trouvant vraisemblablement sur la prolongation de la fente du cratère ; c'est sans doute à la position et à la forme de celle-ci qu'est due la direction des poussées obliques en éventail auxquelles les délégués ont attribué la destruction de Saint-Pierre. Cette direction de fissures se prolonge dans la mer et doit être la cause de la rupture du câble sous-marin français (Ne serait-elle pas plutôt due au violent ras de marée qui s'est produit ?)

Des paroxysmes, séparés par des périodes de calme relatif, ont été nombreux au commencement de l'éruption (8, 20, 26 mai, 6 juin), puis plus éloignés 9 juillet (d'autres éruptions ont eu lieu les 25, 26 et 3 août). L'éruption se poursuit donc *mais il ne saurait être question de faire aucune prédiction sur l'avenir*. L'histoire des volcans andésitiques du genre du Mont Pelé montre qu'ils se comportent dans leurs éruptions de façon différente ; les grandes explosions, comme celle du Krakatoa, ou la production de coulées de laves sont possibles chez tous, mais non nécessaires

Il ressort de tout cela et surtout des nouvelles éruptions qui ont eu lieu en août que la situation est très grave et s'aggrave de plus en plus. Il n'est pas douteux que l'évacuation du massif entier de la Montagne Pelée doit être effectuée d'une façon complète et maintenue jusqu'à cessation des manifestations volcaniques.

— Sur l'accélération séculaire de la longitude moyenne de la Lune. Note de M. H. Andoyer.

— Comète *b* 1902 découverte le 1er septembre 1902, par M. Périne, et le 2 septembre d'une manière indépendante, par M. Borrelly à l'observatoire de Marseille.

Observations faites par MM. Borrelly et Fabry (Chercheur et équatorial d'Eichens).

— Observations sur la comète 1902 *b*, faites à l'observatoire de Besançon. Note de M. Chofardet.

— Sur les équations différentielles et la théorie des ensembles. Note de M. Edmond Maillet.

— Sur les propriétés des enceintes fermées, relatives aux ondes électriques. Note de M. Turpain.

— Sur un nouvel indicateur acidimétrique. Note de M. L. J. Simon.

Le nouvel indicateur en question est l'isopyrotritarate de fer. Il fournit à lui seul les indications que l'on obtient habituellement en employant successivement l'hélianthine (Orangé III Poirier) et la phénolphtaléine. La solution diluée de ce sel est rouge orangé, puis devient jaune orange, suivant la dilution. Les acides provoquent un virage de cette teinte vers le violet en solution concentrée, vers le rose violacé en solution étendue. Ce virage correspond à celui de l'hélianthine, du jaune au rose.

Les alcalis, à leur tour, provoquent une sorte de décoloration de la liqueur jaune orange ou plus exactement au virage de la teinte jaune orangé vers le jaune paille. Ce virage correspond à celui de la phtaléine du blanc au rose violacé.

— Sur le corps interrénal des Plagistomes. Note de M. Ed. Grynfeld.

— Sur quelques plantes à caoutchouc de la côte occidentale d'Afrique. Note de M. Aug. Chevalier.

Le caoutchouc provenant de la côte occidentale de l'Afrique française est fourni par une seule espèce de *Landolphia*, le *Landolphia Heudelotii* (A. D. C.) et une espèce de *Ficus* le *Ficus Vogelii* : Miq. qui ne donne qu'une quantité commerciale très faible et très inférieure. Les tentatives faites pour la culture du céara (*Manihot Glaziovii*) n'ont donné que de très médiocres résultats. On ne peut encore se prononcer sur ce que donneront l'*Hevea brasiliensis* et le *Castilloa elastica*, car ces arbres sont encore trop jeunes. Un autre *Ficus* du Sénégal nommé *Dob de Guinée* donne un caoutchouc inférieur ; ce *ficus* est, d'après le Prof. Warbourg de Berlin, le *Ficus Laurifolioëdes* ; enfin il existe encore un *Ficus* voisin du *Ficus* Vogelii, c'est le *Pseudo Vogelii* ; il n'est pas exploité par les Indigènes.

— Sur la durée germinatives des graines exposées au soleil. Note de M. Victor Jodin.

Séance du 15 septembre. — Culture du Lupin jaune (Lupinus luteus). Note de MM. P.P. Dehérain et E. Demoussy.

Bien que le lupin jaune soit en général considéré comme une plante vivant dans le sable, il prospère également dans les terres fortes. Il supporte de faibles doses de calcaire dans les terres neutres mais périt si l'on introduit le calcaire dans une terre acide comme la terre de bruyère. Ses cendres contiennent toujours une forte proportion de calcaire. Il vit, fleurit et mûrit ses graines dans un sol renfermant 4 centièmes de calcaire ; dans ces conditions il n'a pas porté de nodosités sur ses racines, et n'a jamais acquis qu'un médiocre développement. Sa croissance est meilleure dans des terres sans calcaire, parfois cependant il n'y rencontre que les germes de bactéries produisant des nodosités, mais peu efficaces et les récoltes sont encore médiocres. Elles ne sont luxuriantes qui si les terres renferment des bactéries d'une espèce tout à fait favorable à la symbiose, comme celles qui existent dans la terre de Genouillac (Creuse). C'est dans ces conditions que le lupin jaune rend de grands services, qu'il soit employé à la nourriture des chevaux ou des moutons ou enfoui comme engrais vert. Si l'on veut tenter la culture du lupin jaune sur des terres sans calcaire, il sera bon d'en semer sur de petites surfaces ; si la réussite n'est que médiocre, il n'y a guère de chance de l'améliorer par l'apport de terres, car toutes les tentatives faites n'ont donné que de très médiocres résultats ou même ont échoué complètement.

— Sur la surface focale principale de l'objectif de l'équatorial photographique de l'observatoire de Toulouse. Note de MM. Baillaud et Montangerand.

— Sur les roches rejetées par l'éruption actuelle de la Montagne Pelée. Note de M. Lacroix.

Ces roches sont des andésites à hypersthènes, riches en phénocristaux et devant aux conditions rapides de leur refroidissement une pâte presque toujours plus ou moins vitreuse. Les phénocristaux sont constitués par des plagioclases très zonés à forme nette, ils prédominent sur les éléments colorés dont le principal est l'hypersthène accompagné de titanomagnétite avec fréquemment, en outre, une petite quantité d'augite, de hornblende et d'olivine.

— Sur les différences de potentiel au contact. Note de M. Pierre Boley.

— Sur la résistance électrique des corps peu conducteurs aux très basses températures. Note de M. Edmond Van Aubel.

La résistance des sulfures dont la conductibilité électrique augmente par une élévation de température entre 0 et + 100°, a été étudiée à des basses températures. La pyrite a une résistivité de 1,513 ohm-centimètre à la température de + 20 C. Cette résistivité augmente toujours notablement à mesure que la température devient plus basse, mais dans l'air liquide la pyrite conduit encore l'électricité.

— A propos de la note de M. Th. Tommasina, sur le mode de formation des rayons cathodiques et et des rayons de Röntgen. Note de M. Jules Semenov.

— Sur la formation de gouttes liquides et la loi de Tate. Note de MM. Ph. H. Guye et F. Louis Perrot.

Le poids des gouttes d'un même liquide issues d'un même orifice est fonction de leur durée de formation. Il résulte de là que toute vérification de la loi de Tate, effectuée sans avoir spécifié la durée de formation des gouttes, manquera de précision et la formule $P = 2\pi R \gamma$ (P = le poids de la goutte en dynes, γ la tension superficielle en dynes, R le rayon extérieur du tube capillaire en centimètres), n'est pas vérifiée expérimentalement. Il faut également rejeter la correction d'après laquelle la goutte se détacherait suivant un cercle de gorge de rayon r peu différent de R, r et R étant proportionnels.

— Sur la liane à caoutchouc des forêts du Congo français. Note de M. Aug. Chevalier.

La liane qui fournit le caoutchouc du Congo français est le *Landolphia Klainii*. La germination de la graine a lieu dans des conditions biologiques remarquables. Le fruit qui est très gros est formé d'un exocarpe scléreux très dur qui forme une carapace indéhiscente, qui lorsque le fruit est tombé à terre est attaqué par les insectes à la zone d'insertion du pédoncule. Les larves des termites pénètrent dans le fruit par l'ouverture formée à l'endroit de cette zone par les insectes qui l'ont attaqué. Elle dévorent le parenchyme qu'elles remplacent par de la terre humide. L'embryon qui est protégé par un albumen corné est épargné et finit par germer dans la terre humide et la tigelle s'étiole dans la cavité fermée de l'exocarpe. Quelquefois elle ressort par l'ouverture pédonculaire, mais le plus souvent elle reste dans l'intérieur jusqu'au moment où les agents atmosphériques où les animaux auront brisé la carapace scléreuse.

— M. André Poëy adresse une note intitulée : « Rapport entre les éruptions volcaniques, les tremblements de terre, etc. et les taches solaires. »

Séance du 22 septembre. — M. le Président, en annonçant la mort de M. Damour, s'exprime comme il suit : « J'ai l'honneur de vous annoncer une fois encore un deuil pour l'Académie ; M. Damour, qui faisait partie de notre compagnie comme académicien libre depuis 24 ans et qui était notre doyen d'âge, vient de mourir cette nuit à l'âge de 94 ans. Il était aimé et respecté de nous tous en raison de sa science et de la dignité de son caractère. Il emporte les regrets universels de tous ses confrères. »

— Extension du principe de Fermat, sur l'économie du temps, au mouvement relatif de la lumière dans un corps transparent homogène animé d'une translation rapide. Note de M. J. Boussinesq.

L'auteur reste dans les mêmes errements que ceux qui l'ont précédé en ne tenant pas compte de l'attraction du corps transparent sur l'éther du vide en vibration.

— Sur les enclaves des andésites de l'éruption actuelle de la montagne Pelée. Note de M. Lacroix.

— Recherches spectrales sur la rotation de la planète Uranus. Note de M. Deslandres.

— Sur les combinaisons du silicium avec le cobalt et sur un nouveau siliciure de ce métal. Note de M. Lebeau.

Le cobalt forme avec le silicium trois combinaisons définies cristallisées ayant respectivement pour formules $SiCo^2$, SiCo, ces deux siliciums déjà connus, et Si^2Co, c'est ce dernier qui est décrit dans la présente note. Ces composés forment une série en tous points comparable à celle des siliciures de fer. Leurs modes de préparation et leurs principales propriétés sont identiques.

— Sur le pouvoir calorifique de la houille. Note de M. Goutal.

Le pouvoir calorifique d'une houille peut se calculer après la formule :

$$P = 82\,C + aV$$

P représente le pouvoir calorifique cherché, C la proportion de charbon fixe en centièmes, V celle des matières volatiles et a un multiplicateur variable, fonction de la teneur en matières volatiles V' du combustible supposé pur, c'est-à-dire sans eau, ni cendre $\left(V' = 100 + \frac{V}{C + V}\right)$.

Pour des teneurs volatiles de :

5 10 15 20 25 30 35 40 %

le coefficient a prend les valeurs :

145 cal. ; 130 cal. ; 117 cal. ; 109 cal. ; 103 cal. ; 98 cal. ; 94 cal. ; 85 cal. ; et 80 cal.

Pour les anthracites, a est représenté par une constante égale à 100 calories et la formule devient $P = 82\,C + 100\,V$.

— Sur l'existence de formes-levures stables chez quelques moisissures. Note de M. G. Odin.

Il résulte de cette note qu'il est possible d'obtenir, en partant des divers Penicillium, des formes levures stables qui se maintiennent stables pendant de longues générations et qu'il est d'ailleurs difficile de distinguer morphologiquement des levures véritables.

— Sur une modification produite chez le *Scopolia carniolica* à la suite de sa greffe sur Tomate. Note de M. Lucien Daniel.

Séance du 29 septembre. — Nouvelles expériences sur la limite d'intensité du courant d'une pile qui correspond à la manifestation d'un débit électrolytique extérieur apparent dans un voltamètre. Note de M. Berthelot.

« Tout est entaché d'erreurs » dans ces travaux de M. Berthelot, ainsi s'exprime M. H. Danneel dans l'article que nous reproduisons plus haut, p. 793.

— Préparation et propriétés d'un nouveau siliciure de vanadium. Note de MM. Moissan et Holt.

Un siliciure de formule V^2Si, plus difficilement fusible au four électrique que le silicium VSi^2 a été obtenu en chauffant au four électrique du silicium en présence d'un grand excès d'oxyde de vanadium ou d'acide vanadique ou un mélange de charbon, de silicium et d'oxyde de vanadium.

— Sur la double fécondation chez les crucifères. Note de M. L. Guignard.

— Observations de la Comète Perrine Borrelly (1902 *b*) faites à l'Equatorial Brünner de l'Observatoire de Lyon. Note de M. Guillaume.

— Organisation à l'Observatoire de Meudon des spectographes automatiques dits de vitesse, qui enregistrent les mouvements radiaux et l'épaisseur de la chromo-sphère solaire. — Note de M. Deslandres.

— Sur la déformation continue des surfaces. Note de M. G. Tzitzéica.

— Sur l'acide nitropyromucique et son éther éthylique. Sur le dinitrofurfurane. Note de M. Marquis.

En nitrant le pyromucate d'éthyle par un mélange d'acide nitrique et d'anhydride acétique, on obtient des tables d'un blanc jaunâtre, fusibles à 101°. C'est l'éther nitropyromucique. Saponifié en tube scellé par l'eau à la température de 180°C., cet éther donne l'acide nitropyromucique fusible à 185°. Le β-nitrofurfurane traité par l'acide nitrique de 1,2 de densité à chaud donne un dinitrofurfurane sans doute identique à celui obtenu par MM. Hill et White par nitration de l'acide nitropyromucique.

— Sur la saponification des éthers nitriques. Note de MM. Léo Vignon et I. Bay.

La saponification des éthers nitriques s'accomplit suivant des règles particulières. Ces règles sont complexes ; elles sont déterminées, en effet, autant par la réduction facile de l'acide nitrique, pouvant aller de l'acide nitreux jusqu'à l'azote libre et l'ammoniaque, que par l'oxydabilité variable pour chaque terme, de l'alcool régénéré par la saponification.

— Sur l'utilisation des principes minéraux par les plantes greffées. Note de MM. Daniel et Thomas.

— Sur les Landolphiées donnant le caoutchouc des herbes au Congo français. Note de M. Auguste Chevalier.

Trois lianes des herbes appartenant à la tribu des Landolphiées ont été observées sur les plateaux avoisinant Brazzaville. Ce sont :

1° Le *Carpodinus Lanceolatus* R. Schum. Ce végétal ne fournit pas de caoutchouc ; il y a deux variétés : l'*angustifolia* et le *latifolia*.

2° Le *Landolphia Tholloni* nommé plus tard *Clitandra gracilis* est la liane des herbes du Congo la plus riche en caoutchouc.

3° Le *Landolphia humilis* R. Schlechter qui fournit aussi du caoutchouc.

Tous ces végétaux contiennent du caoutchouc dans leurs parties souterraines et dans leurs parties aériennes.

— Le tremblement de terre de Salonique. Note de M. Christomanos.

— M. P. Le Goaziou demande l'ouverture d'un pli cacheté déposé le 22 septembre 1901 et inscrit dans le n° 6537. Le contenu de ce pli est relatif à un « anémoscope électrique ».

— M. Th. Descomps adresse une note sur le « Black rot atmosphérique ».

— M. Odier adresse un appendice à son précédent travail sur les « consonnances et dissonnances musicales ».

— M. Podeur adresse un Mémoire sur la « Direction des ballons ».

Séance du 6 octobre. — M. Appell présente à l'Académie la fin du tome troisième et dernier de son *Traité de mécanique rationnelle* (fascicules II et III).

— MM. Poincaré et Haton de la Goupillière sont désignés pour faire partie du Conseil de perfectionnement de l'Ecole polytechnique.

— M. Le Secrétaire perpétuel signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance les « Œuvres complètes de J.-C. Galissard de Marignac », tome I, 1840-1860.

— Observations du soleil faites à l'observatoire de Lyon (équatorial Brunner de 0,16 m.) pendant le premier trimestre 1902. Note de M. J. Guillaume.

— Comparaison des Tables de Vesta avee les observations méridiennes faites de 1890 à 1900. Note de M. Gustave Leveau.

— Remarques sur un problème de Clebsch sur le mouvement d'un corps solide dans un liquide indéfini et sur le problème de M. de Brun. Note de M. Stekloff.

— Sur un théorème de M. Frobenius. Note de M. de Séguier.

— Sur un dérivé de l'eau oxygénée. Note de M. R Fosse.

L'action du dinaphtopyranol sur l'acide iodhydrique, la poudre de zinc, l'alcool, le pyrogallol et surtout la décomposition de l'iodure de potassium montrent que le dinaphtopyranol en solution acétique ne peut être considéré comme un alcool, mais comme un dérivé de l'eau oxygénée, dont il possède plusieurs des réactions, c'est un hydrate de peroxyde où un atome d'oxygène est tétravalent.

— Synthèse de quelques alcools tertiaires. Diphénylcarbinols. Note de M Masson.

Cette note résume les résultats obtenus par l'action du phénylbromure de magnésium sur les divers éthers Seul le formiate d'éthyle a donné un alcool secondaire ; le benzhydrol (C^6H^5) CHOH fondant à 68°, les éthers des autres acides fournissent des alcools tertiaires de forme $(C^6H^5)^2COH$ — R.

— Sulfates cupro-ammoniques anhydres Note de M. Bouzat.

Il résulte de cette note que les chaleurs de formation des deux sulfates $SO^4Cu2AzH^3$ et $SO^4Cu4AzH^3$ à partir du sel de cuivre et de l'ammoniaque sont réellement semblables à celles des deux chlorures correspondants ; de même les tensions de dissociation à la même température seraient très voisines.

— Sur la recherche et le dosage de l'extrait de châtaignier en mélange avec l'extrait de chêne. Note de M. Ferdinand Jean.

Si l'on agite à froid une solution d'extrait de bois de châtaignier avec une solution d'acide iodique, une certaine quantité d'iode est mise en liberté tandis que avec l'extrait de bois de chêne, on n'observe rien de semblable. La réaction est également négative avec les solutions de québracho, paletuvier, mimosa, sumac, canaigre, lentisque, fustel, épine-vinette ; le campêche fait exception et met en liberté une faible quantité d'iode. Sachant que 1 d'iode mis en liberté correspond à 6,25 d'extrait sec de châtaignier, à 19 d'extrait à 10° et à 16 d'extrait à 25°Bé, il est facile de calculer approximativement la teneur d'un extrait tannique en extrait de châtaignier.

— Sur la fermentation pectique. Note de M. Goyaud

On admet que la pectase n'agit sur la pectine qu'en solution acide et en présence de sels de calcium. Or cela ne serait pas. La pectase forme de l'acide pectique, avec de la pectine, le phénomène n'est pas influencé qualitativement par la présence ou l'absence de sels de calcium.

— L'élaboration du vénogène et du venin dans la glande parotide de la *Vipera Aspis*. Note de M. Launoy.

— Recherches paléontologiques en Patagonie Note de M. Tournouër.

— Sur un carnassier gigantesqoe trouvé dans l'argile plastique de Vaugirard, près de Paris. Note de M. Marcellin Boule.

Ce carnassier ne serait autre que le *Pachyhyœna Gigantea* déjà signalé par MM. Mosborn et Wortmann dans la formation de Wasatch en Amérique.

— M. P. le Goaziou demande l'ouverture d'un pli cacheté déposé le 29 septembre 1902 et inscrit sous le n° 6568. Le contenu de ce pli est relatif à l'expérience du pendule de Foucault

— M. Th. Tommasina adresse une note « Sur les charges oscillantes des surfaces radio-actives ».

— MM. Th. Simon et J. Ch. Roux adressent une note : « Sur nouvel ergomètre ».

— M. Balland adresse une note : « Sur les principales plantes fourragères. »

SOCIÉTÉ INDUSTRIELLE DE MULHOUSE

PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES DU COMITÉ DE CHIMIE

Séance extraordinaire du 7 juin 1902.

Cette séance extraordinaire a été tenue dans le but de fêter le 15[e] anniversaire de la nomination de M. Albert Scheurer aux fonctions de Secrétaire du comité de chimie.

Elle fut l'occasion pour les orateurs de rappeler le rôle et l'influence de la Société industrielle pendant cette période de 25 ans.

Une médaille commémorative et un bronze furent offerts par le comité de chimie à M. Albert Scheurer comme témoignage de la grande estime et de la profonde sympathie de ses collègues.

Le comité vote ensuite l'impression des travaux suivants :

Vinification avec moûts stérilisés à 65-70°. — M. Rosenstiehl fait un exposé de la méthode qu'il a appliquée avec succès en Tunisie, en Algérie et en différents vignobles de France. Elle permet, grâce à la stérilisation des moûts, d'attendre le moment le plus propice à la fermentation et soustrait ainsi le viticulteur à la servitude à laquelle l'astreint la fermentation naturelle qui s'établit immédiatement.

Introduction au cours de chimie minérale fait à l'école de chimie de Mulhouse. — M. Wild, dans cette introduction, révèle la méthode qu'il emploie pour enseigner les principes de la chimie et la notion des poids atomiques à ses élèves.

Dérivés du diphényl-naphtyl, dinaphtyl-phényle et trinaphtyl-méthane. — Dans cette étude, M. Nœlting examine l'influence du remplacement des groupes phényliques par des groupes naphtyliques sur la nuance de composés ayant, d'ailleurs, une constitution analogue.

Ce travail est accompagné de tableaux résumant la préparation et les propriétés de chacun des corps examinés, soit leucobase, soit colorant.

Sur quelques indogénides à propriétés tinctoriales. — M. Nœlting, dans cette communication, établit, par des expériences, le fait que l'introduction de groupes auxochromes dans les indogénides les transforme en véritables matières colorantes.

L'auteur a préparé dans cette série : l'indogénide catéchique et ceux du pipéronal, de l'aldéhyde diméthylamidobenzoïque et de l'aldéhyde paramidobenzoïque.

Sur la 5-nitro-8-méthoxyquinoléine et ses dérivés. — Cette étude de M. Freyss accorde à la métoxyquinoléine des propriétés différentes de celles qui lui sont attribuées par divers auteurs, et donne la préparation des corps suivants :

5-nitro-8-oxyméthylquinoléine,
5-amino-8-oxyméthylquinoléine,
Acétyl-5-amino-8-méthylquinoléine.

Analyse spectrale qualitative des matières colorantes artificielles telles ou appliquées sur le tissu. — M. Pokorny expose la méthode de J. Formanek, pour la détermination des colorants artificiels et l'application qu'il en a faite à l'analyse des couleurs fixées sur tissu.

Note sur l'hypochlorite de soude. — M. Sunder étudie la cause de l'instabilité des solutions d'hypochlorite de soude et révèle les faits suivants :

Ce n'est ni la chaux restée en solution, ni le sel ammoniac existant en quantité par trop minime dans le sel de soude Solvay pour pouvoir réagir qui provoquent la décomposition de l'hypochlorite de soude. L'auteur attribue à la présence du bicarbonate de soude la cause de ce phénomène.

Avec un sel de soude renfermant 5 % de bicarbonate, la décomposition commence immédiatement.

Pour déceler la présence, dans l'hypochlorite de soude, de l'alcali caustique, l'auteur propose comme réactif le chlorure mercurique. Ce corps ne précipite pas par le bicarbonate, tandis qu'il donne, dans la solution de carbonate et d'alcali caustique, un précipité rouge.

Réserves sous noir d'aniline Prud'homme au moyen de citrate stanneux sodique. — MM. F. Binder et Jos. Frossard obtiennent, avec le citrate stanneux, une réserve *grise*. Avec addition d'un sel de fer qui s'unit au prussiate du noir, une réserve *bleu de Prusse* que l'on peut nuancer soit avec de l'éosine pour produire un violet, soit avec un sel de plomb qui, par chromage ultérieur, donne un olive.

Réserves sous colorants azoïques générés sur fibre. — MM. Camille Schœn et Schweitzer ont observé que le β-naphtol est susceptible de se transporter, au vaporisage de la pièce sur laquelle il est imprimé, dans le doublier avec lequel il est en contact. Cet effet est sensible pour des durées de vaporisage même très courtes, et est susceptible de fournir assez de naphtol pour donner un rouge sur une pièce blanche servant de doublier.

Les auteurs ont basé, sur ce fait, un nouveau procédé de réserve sous couleurs azoïques développées sur fibre :

On imprime les réserves au tannin sur tissu préparé en sulfoléate de soude et on vaporise dans un doublier préparé en naphtoléate de soude. Puis on développe par passage en bain de paranitraniline diazotée. On obtient ainsi un rouge assez régulier pour être fabriqué couramment.

Noir inverdissable à la diphénylamine amidée ou oxyamidée. — MM. Ullrich et V. Fussgänger proposent le remplacement de l'aniline, dans la recette du noir d'aniline, par une série de corps dérivés de la diphénylamine.

La recette se trouve jointe à leur étude, on y voit figurer le chlorate de soude, le chlorure d'aluminium, l'acide acétique, le sulfure de cuivre. Ce noir demande un vaporisage de 1 à 3 minutes et est totalement inverdissable.

Les auteurs donnent aussi la recette d'un noir par foulardage et développement sur un tambour chaud. La couleur renferme de l'acide acétique, du chlorate de soude, de l'acétine, du chlorure d'aluminium et un peu de chlorure de cuivre.

Contribution à l'étude du vert phtalique. — MM. Albin Haller et Alfred Guyot décrivent, dans un mémoire fort intéressant, un nouveau procédé de préparation du vert phtalique et déterminent la constitution de ce corps, mal connu jusqu'à ce jour. La formule définitive à laquelle les auteurs se sont arrêtés rend compte de toutes les propriétés et réactions de ce composé.

Etude sur le rouge turc, ancien procédé.

Par M. **Félix Driessen** [1].

Séance du 28 mai 1902.

I. — Préparation et propriétés du mordant organique

La meilleure étude sur les différents procédés de rouge turc (ancien procédé) est celle de M. Théodore Chateau, parue dans le *Moniteur scientifique*, de l'année 1876.

Il en résulte, entre autres, que ce procédé est originaire des Indes.

J'ai visité deux fois les Indes, et surtout l'île de Java, et ai eu l'occasion de me procurer du tissu préparé en huile dans ces pays.

C'est avec ce tissu, que j'appellerai par la suite *Coton indien* tout court, que j'ai fait tous les essais, dont il sera question dans le courant de cette étude. J'en ferai parvenir un mètre à la Société industrielle, afin de lui permettre de contrôler mes essais.

Il n'y a pas beaucoup de différence entre le procédé javanais pour faire le rouge turc et celui indiqué dans le travail de M. Chateau ; il consiste notamment à tremper la toile blanchie dans une émulsion de :

1 partie d'huile de ricin,
1 partie d'huile d'arachides,

plus une certaine quantité de cendres du Sambi (*Stadmannia sideroxylon*).

Ces cendres contiennent du carbonate de soude et l'émulsion se fait en mélangeant la solution aqueuse de ces cendres. On trempe le coton quatre fois par jour dans cette émulsion en le séchant, après chaque trempage, au soleil ardent. Pendant la nuit, les pièces de coton sont mises dans une cuvette ouverte ; on ne les couvre pas à cause de l'échauffement qui pourrait avoir lieu. Cette opération de trempage et de séchage alternatifs se répète jusqu'à ce que toute l'émulsion soit absorbée par le coton, après quoi l'on continue à tremper celui-ci dans la lessive des cendres de bois seule, pendant cinq jours. Enfin l'on donne un lavage final.

On voit ainsi qu'il n'y a guère de différence entre le procédé javanais et celui employé à la côte de Malabar, décrit dans les lettres des Pères Jésuites (voir *Lettres édifiantes et curieuses*).

Chose assez intéressante : A Java, comme à la côte de Malabar, on obtient le rouge sans intermédiaire d'alumine (voir *Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse*, 1894, page 201). A Java, on emploie comme fixateur l'écorce du djirak (*Symplocos fasciculata*), et comme matière colorante la racine de mankoudou (*Morinda citrifoglia*). A la côte de Malabar et à celle de Coromandel, on emploie, comme fixateur, les feuilles du casha (*Memecylon tinctorium*), et comme matière colorante la racine du chay (*Hedyotis umbellata*).

J'ai constaté que le coton indien contient le mordant organique en proportions beaucoup plus grandes que le coton qui était préparé, jadis, dans notre usine, suivant l'ancien procédé pour rouge turc. L'affinité du coton indien pour les couleurs d'aniline basiques est beaucoup plus forte que celle du coton préparé chez nous, et surtout la grande facilité avec laquelle le coton indien attire les oxydes métalliques de leurs solutions est vraiment surprenante.

En étudiant le magnifique travail de M. Georges Witz (*Bulletin de la Société industrielle de Rouen*, 1882, 1883) sur l'oxycellulose, j'ai constaté qu'il y a beaucoup de ressemblance entre cette oxycellulose et le mordant organique du coton indien.

Tous les deux attirent les oxydes métalliques de leurs solutions, même en quantités minimes ; tous les deux attirent fortement les matières colorantes basiques ; tous les deux repoussent les matières colorantes substantives, c'est-à-dire qu'ils se teignent moins foncé qu'un tissu blanc ordinaire.

---

(1) *Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse*, Juin 1902.

Parmi les cartes que je vous envoie vous constaterez, sur celle [1] marquée de la lettre A, l'affinité, pour les colorants basiques, des différentes fibres : oxycellulose, soie, laine, laine chlorée, coton indien, coton écossais (dont il sera question plus loin) et coton blanchi.

Ces échantillons ont été teints dans une solution *froide* de bleu méthylène. Une seconde carte B fait voir les résultats obtenus au moyen d'une solution *chaude* de la même matière colorante. On voit que l'affinité de cette dernière pour l'oxycellulose et pour le coton indien est beaucoup moins grande à chaud qu'à froid.

Cette ressemblance entre l'oxycellulose et le mordant organique me paraissait si curieuse que j'ai un moment cru que l'huile avait partiellement trnnsformé le coton en oxycellulose, et que cette transformation, qui ne se serait opérée que sur une couche superficielle très minime de la fibre, était suffisante pour expliquer le fait du coton indien attirant les oxydes métalliques. J'ai déposé cette idée dans un pli cacheté n° 700, de l'année 1892, que je vous prie de bien vouloir ouvrir.

Plus tard j'ai constaté que j'avais fait erreur. Il se forme bien dans la fabrication du rouge turc un peu d'oxycellulose à la surface de la fibre ; mais la grande affinité du coton indien pour les oxydes métalliques et les couleurs basiques est non seulement due à la formation de cette petite quantité d'oxycellulose, mais principalement à l'oxydation de l'huile même, qui, par cette oxydation, est liée intimement à la fibre.

J'avais été très heureux de constater que la réaction de M. Pokorny (*Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse*, 1893, page 282) sur la laine s'effectuait également sur le coton indien, et, par suite de cette intéressante communication de notre collègue, j'étais en possession d'une réaction très commode pour constater dans quel état de préparation, par rapport à la quantité de mordant organique fixée sur la fibre, se trouvait le tissu. En effet, si l'on laisse reposer un morceau de coton indien, durant une nuit, dans une solution de :

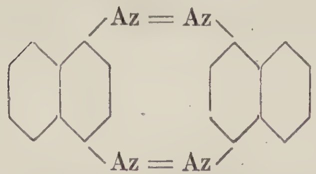
5 grammes α-naphtylamine,
100 » alcool,
900 » eau,

qu'on le retire le lendemain et qu'on le plonge ensuite dans une solution de nitrite de soude, contenant :

1 litre eau,
3 grammes nitrite de soude,
2,4 » acide sulfurique,

on voit, après quelques instants, se développer une magnifique couleur brun foncé, de la nuance même que donne la laine, couleur très solide à tous les agents chimiques : savon, chlore, lumière, acides (voir cartes C et D).

L'oxycellulose ne donne pas cette réaction (voir la carte D). D'après mon opinion, il doit se former le corps suivant :



et comme ce corps forme une chaîne absolument fermée, la couleur doit être d'une solidité extrême, étant donné que l'alphanaphtylamine s'est d'abord dissoute dans le mordant gras organique et développée ensuite, par copulation, en matière colorante insoluble.

Au moyen de cette intéressante réaction, il devenait facile de constater la solubilité du mordant organique dans différents dissolvants.

Ci-dessous les résultats de mes recherches :

Alcool. — Coton indien traité dans l'alcool à froid pendant une nuit et placé dans les bains d'alphanaphtylamine et de nitrite.

Accuse une coloration moins foncée qu'un même échantillon non traité ; il y a donc eu dissolution d'une petite partie du mordant organique ; mais même en laissant l'échantillon pendant huit jours dans l'alcool et en le faisant bouillir avec le même dissolvant, on ne parvient pas à enlever plus que la moitié à peu près du mordant organique.

Ether. — Même résultat qu'avec l'alcool. Le mordant organique est donc partiellement soluble dans l'éther et l'alcool.

Benzine, térébenthine. — Ont très peu d'action sur le mordant organique de mon coton indien. On ne voit qu'une très légère différence entre un échantillon non traité et un échantillon traité avec les deux agents, en le soumettant à la réaction Pokorny.

Ether de pétrole. — Le mordant organique est *insoluble* dans l'éther de pétrole et cette propriété m'a permis de constater que les carbonates alcalins ne sont pas nécessaires pour faire le rouge turc, comme je le démontrerai plus loin.

Sulfure de carbone. — Dissout le mordant organique partiellement à froid.

Acétone. — Dissout le mordant organique en plus grande quantité que le sulfure de carbone.

Acide phénique. — Le coton indien plongé durant une nuit dans du phénol, et puis traité comme ci haut (réaction Pokorny), ne donne plus qu'une légère teinte brunâtre.

Acide acétique glacial. — J'ai trouvé que l'acide acétique glacial est le meilleur dissolvant pour le mordant organique du coton indien. Après traitement, le coton était devenu parfaitement blanc, avait perdu sa teinte jaunâtre. J'ai ainsi obtenu, en opérant sur une plus grande quantité de coton indien, un corps gras surnageant à la surface du liquide, quand on dilue l'acide acétique avec de l'eau. En pu-

---

(1) Les cartes mentionnées dans ce travail ont été déposées dans les « Archives de la Société industrielle ».

rifiant ce produit, on arriverait à faire l'analyse élémentaire de la matière grasse si longtemps cherchée.

Acides. — Le coton indien placé durant une nuit dans les acides chlorhydrique et sulfurique normaux ne perd pas beaucoup de son mordant organique, ce que prouve le traitement Pokorny ; l'acide nitrique agit encore moins.

Soude caustique. — La soude caustique 5° Bé , à la température de 50° centigrades, enlève le mordant organique du tissu ; il y a donc probablement saponification du corps gras.

Carbonate de soude (50 grammes par litre). — Le coton indien supporte un traitement dans cette solution, même jusqu'à une température de 50° centigrades sans perdre beaucoup de son mordant organique. Ce n'est qu'en le traitant, durant un certain temps, dans cette solution *au bouillant* qu'on parvient à enlever le mordant organique, et le traitement organique avec l'alphanaphtylamine et le nitrite ne donne plus de coloration.

Eau sous pression de quatre atmosphères. — Quand on traite un échantillon de coton indien dans un autoclave avec de l'eau sous une pression de quatre atmosphères, et qu'on lui donne ensuite le traitement Pokorny, on voit que la couleur obtenue est absolument la même que celle d'un échantillon de coton indien non soumis à cette opération de vaporisage ou plutôt d'avivage (voir carte E).

Par cette même réaction Pokorny, j'ai aussi pu constater que tous les rouges turcs, produits par les procédés d'émulsion, et fabriqués ici en Europe, étaient bien imparfaits. En effet, comme je l'ai déjà mentionné, les échantillons de notre fabrication, après bains blancs usuels et dégraissage, ont été traités suivant la méthode Pokorny et le résultat n'a été qu'un brun très clair. J'ai aussi traité ainsi les échantillons se trouvant dans Persoz, tome III, page 193 : « Toile huilée et dégraissée », avec le même résultat. Je puis donc dire que le procédé à l'émulsion qui, aux Indes, donne de si magnifiques résultats, grâce à la lumière intense des rayons du soleil des tropiques, n'a donné ici, en Europe, que des résultats très médiocres, et ceux qui ont jadis fabriqué des rouges turcs, suivant le procédé à l'émulsion, même avec le concours de chambres chauffées jusqu'à 160° Fahrenheit, se rappelleront du peu de régularité qui caractérisait cette branche de notre industrie.

Il n'en est pas de même du procédé Steiner, indiqué dans J.-J. Hummel : *The Dyeing of Textile Fabrics*, 1885, page 438. D'après ce procédé, le coton est de suite imprégné d'une huile chaude et, ensuite, exposé à une température de 180° Fahrenheit, pour être traité ensuite, différentes fois, en carbonate de soude. Ce procédé se fait encore, de nos jours, en Ecosse, et, grâce à l'amabilité d'un de mes amis, j'ai reçu une pièce de coton traitée de cette manière. J'ai constaté que celui-ci se comporte exactement de la même façon que le coton indien, comme on peut le constater sur les différentes cartes d'échantillons accompagnant cette étude. Du reste, M. Hummel a fait observer que ce procédé donne un rouge turc d'un brillant, d'une intensité exceptionnels et que la couleur est supérieure à tout point de vue à celle obtenue avec l'ancien procédé à l'émulsion, ce qui est pleinement confirmé par mes expériences. Le coton écossais (procédé Steiner, préparé en huile chaude) peut aussi être traité en vase clos avec de l'eau à quatre atmosphères de pression, sans que son mordant organique se dissolve.

Betanaphtylamine. — Avec cette base, au lieu de l'alphanaphtylamine, on obtient sur le coton indien, tout comme sur la laine, une couleur orangé-sale (voir carte F).

La *paraphénylènediamine* donne de suite une coloration noire au coton indien. tout comme à la laine. Après traitement en nitrite, les teintes sont un peu moins foncées. L'oxycellulose se teint également comme le coton, mais moins foncé que celui-ci (voir cartes G et H).

C'est probablement la position para qui exerce ici son influence, parce que la *métaphénylènediamine* ne donne aucune coloration, ni avec la laine ni avec la soie.

La *phénylhydrazine* donne une teinte chamois (solide à l'eau bouillante), avec le coton indien, ainsi qu'avec l'oxycellulose. La teinte est considérablement renforcée dans le bain de nitrite (voir cartes I, K, L). Le coton blanchi reste absolument blanc dans cette réaction.

La *benzidine* est attirée aussi par l'oxycellulose, tout comme par le coton indien, et par le traitement nitreux, la coloration est légèrement renforcée (cartes M et N).

La *dianisidine* n'a aucune influence sur l'oxycellulose, mais donne une teinte sale sur le coton indien, renforcée par le traitement nitreux (voir cartes O et P).

Nous voyons donc que, par suite de la présence du mordant organique sur la fibre, celle-ci se comporte entièrement comme le fait la laine en teinture avec les couleurs basiques et les amines aromatiques.

Il y a même quelques matières colorantes acides qui sont attirées par le coton indien ; j'ai fait les essais suivants :

L'*acide picrique* (3 groupes AzO^2, 1 groupe OH). — Ne teint absolument pas le coton indien (voir carte Q).

La *thiocarmine* (2 groupes SO^3). — Ne teint pas le coton indien ; alors même qu'avec addition de chlorure de baryum, on arrive à teindre du coton ordinaire préparé en tannin, le coton indien reste à peu près incolore (voir cartes R et S).

Le *violet acide* (1 groupe OH, 1 groupe SO^3). — Teint parfaitement le coton indien, à froid pourtant mieux qu'à chaud, tandis que la laine se teint beaucoup mieux qu'à chaud, (voir cartes T et U).

Azofuchsine (2 groupes OH, 1 groupe SO^3). — Ne teint pas le coton indien (voir carte V).

Crocéine 2RX (groupe OH, 1 groupe SO^3). — Teint parfaitement le coton indien, et, comme presque toujours, mieux à froid qu'à chaud (voir cartes W et X).

J'ajoute encore deux cartes montrant la différence de la teinture en fuchsine, à chaud et à froid (voir cartes Y et Z).

J'ai déjà indiqué que le coton indien se teint avec les couleurs basiques mieux à froid qu'à chaud, exactement comme M. Witz l'a observé pour l'oxycellulose, et on peut également faire disparaître

ces teintures en laissant le coton pendant quelque temps dans l'eau, exactement comme l'indique M. Witz pour son oxycellulose. Je suis donc porté à croire que nous avons à faire ici à une véritable *dissolution de la matière colorante dans l'oxycellulose ou dans le mordant organique du coton indien, suivant l'hypothèse émise par M. N. O. Witt.*

La grande question est maintenant de savoir si les alcalis employés dans les procédés pour rouge turc, sont nécessaires pour obtenir le mordant organique, et je puis répondre à cette question d'une manière absolument *négative.* En effet, j'ai trempé du coton blanchi dans l'huile de ricin, et je l'ai exposé pendant six mois à la lumière ; il a bruni. En traitant ensuite ce coton par l'éther de pétrole, pour enlever l'huile non modifiée, j'ai obtenu un coton identique en propriétés au coton indien, sans le concours d'un alcali. Ce coton m'a donné avec l'alphanaphtylamine la même réaction que le coton indien. Aussi en le laissant dans une solution d'alun potassique, le coton, ainsi préparé et traité, attire l'alumine et se teint en rouge turc, tout comme le coton indien.

Il est donc établi que les alcalis ne sont pas nécessaires pour obtenir un rouge turc, et l'on peut parfaitement bien préparer le mordant gras organique sans cet intermédiaire. Dans les premiers passages du rouge turc, ancien procédé, on a employé les alcalis, probablement afin d'obtenir une émulsion qui, devenant ainsi plus diluée, s'attache mieux à la fibre et s'oxyde plus aisément à la lumière. Dans les derniers passages de ce procédé rouge turc, l'alcali sert tout simplement à enlever l'huile non oxydée du tissu.

II. — Mordançage

Les magnifiques recherches de M. Witz (*Bulletin de la Société industrielle de Rouen*, 1882, 1883) sur l'oxycellulose ont démontré que celle-ci possède la propriété d'attirer les oxydes métalliques de leurs solutions, et comment on peut profiter de cette propriété pour la recherche de quantités minimes de vanadium.

J'ai constaté que le coton indien possède également cette même propriété, dont il a été question dans le procès-verbal de votre comité de chimie, 1883, page 28. On y lit « qu'on peut mesurer la transformation de l'huile par la quantité d'alumine qu'elle attire ».

Quoique les résultats que j'ai obtenus avec de faibles d'oses d'alun potassique ne soient pas si surprenants que ceux de M. Witz avec le vanadium, ils sont, néanmoins, assez intéressants.

En effet, en déposant un morceau de coton indien, durant une nuit, dans une solution d'un gramme d'alun potassique, par litre d'eau distillée, sans aucune autre addition, et en le teignant le lendemain avec de l'alizarine, j'ai obtenu un rouge très vif et très foncé, beaucoup plus intense que le même rouge obtenu sur oxycellulose déposé dans un même bain d'alun, et beaucoup plus solide aux acides que ce dernier.

En diminuant la quantité d'alun, j'obtenais encore un rouge avec 30 milligrammes d'alun par litre et un rose pâle même avec 4 milligrammes d'alun par litre. Je dois faire observer ici qu'après teinture il ne faut pas négliger de traiter les échantillons, différentes fois, en eau bouillante afin d'en enlever l'alizarine, mécaniquement adhérente à la fibre.

En opérant de cette façon on pourra donc, facilement et sans analyse, constater la présence de fort minimes quantités d'alumine dans un liquide.

Il est donc établi que l'oxycellulose et le coton indien attirent l'alumine d'une solution d'alun, sans aucune addition d'alcali, et que tous les deux peuvent *complètement* épuiser un bain d'alun.

Quand on examine les différents procédés des Indiens pour teindre en rouge turc, on est frappé de ne pas remarquer la présence de l'alumine dans la composition de leurs bains. Au moyen de la réaction décrite ci-haut, j'ai cherché où pourrait bien se trouver l'alumine nécessaire pour former leur rouge. Je pensais d'abord que leurs eaux étaient *âpres* (voir *Lettres édifiantes et curieuses*) et contenaient de l'alumine, où bien que l'alumine pouvait peut-être se trouver dans leurs racines de chay.

J'ai été assez heureux pour constater, au moyen de la méthode décrite ci-dessus, que le djirac (*Symplocos fasciculata*) contient de l'alumine en grandes quantités, et j'ai déposé cette découverte dans un pli cacheté (n° 1276, en juillet 1901) que je vous prie de bien vouloir ouvrir.

Tout est donc, dès à présent, bien éclairci dans le procédé indien, et l'opinion émise, dans le *Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse*, 1892, page 201, que le rouge des battiks doit être un rouge à base de chaux, est erronée, parce qu'en frottant leur coton huilé avec du djirak mélangé au mankoudou et de l'eau, les Javanais mettent, en même temps que la matière colorante, le mordant sur le tissu ; l'eau apportera probablement la chaux nécessaire.

En plongeant un petit échantillon de 30 centimètres carrés dans une solution de 10 milligrammes d'alun potassique en 60 centimètres cubes d'eau, j'ai obtenu la même nuance par teinture en alizarine qu'en le plongeant dans un mélange de 100 milligrammes de djirac avec 60 centimètres cubes d'eau, de sorte que le djirac doit contenir à peu près 1 $^0/_0$ d'Al^2O^3.

Il existe différentes sortes de djirak qui contiennent l'alumine en combinaisons différentes. En effet, le djirak, que j'ai moi-même emporté de *Samarang*, et qui semble être l'écorce d'un assez grand arbre, contient l'alumine sous forme de tartrate, pendant qu'un autre djirak, qu'on m'a envoyé de *Batavia*, et qui semble provenir des branches d'un arbrisseau, contient l'alumine sous forme de sulfate.

Le *sassa*, que les Javanais emploient beaucoup dans ces derniers temps à la place du djirak, contient aussi l'alumine sous forme de tartrate, et il est bien curieux que l'on m'écrive de Batavia que les fabricants de battiks aux Indes disent que le « sassa leur convient mieux, parce qu'il est *minder scherp* = *weniger scharf* que le djirak de Batavia », contenant le sulfate.

D'après mes expériences, le sassa contient aussi moins d'alumine que le djirak, et cela correspond avec la proportion dans laquelle les Javanais emploient les deux drogues mordantifères :

Pour le sassa, ils emploient 1/3 de sassa et 2/3 de mankoudou ;

Pour le djirak, ils emploient 1/4 de djirak et 3/4 de mankoudou.

Quelques jours après ma découverte de l'alun dans le djirak, mon frère partait pour les Indes et je le priai de m'envoyer des feuilles de casha (*Memecylon tinctorium*) de la côte de Coromandel, parce qu'après constatation de l'alumine dans le djirak j'étais convaincu que le même corps devait se trouver dans ces feuilles, qui sont déjà décrites par les Missionnaires Jésuites, en 1743 (voir *Lettres édifiantes et curieuses*).

Mon frère vient de m'envoyer une plante entière qu'il lui a lui-même déterrée à Madura, et, comme je l'avais prévu, cette plante contient également de l'alumine en grande quantité. Il m'écrit même qu'il existe à Madura une teinturerie de rouge turc, qui consomme 30,000 kilos d'alizarine artificielle à 20 % par an, et qui pour mordancer ne se sert que des feuilles du *Memecylon tinctorium*.

Voilà donc un problème résolu, dont on a cherché la solution pendant plus d'un siècle. En effet, M. Edward Bancroft dans son *Experimental researches concerning the philosophy of permanent colours*, 2e édition, Londres 1813, ne comprend pas comment le procédé indien ne fait pas mention d'alun, et il dit à la page 290 du second volume :

But what to think of those, who more recently as well as formerly, have in their communications omitted to mention the employment of any preparation of alum in dyeing the Malabar and Coromandel red upon cotton yarn from the Chay-rool?

Tout ce chapitre est très intéressant à lire, et on voit comment même la présence du Dr Heyne, à Madras, n'a pu faire avancer la solution de ce problème. M. Bancroft est surtout étonné de ce que les Indiens emploient les feuilles de casha *in preference to alum.* Mais c'est justement parce que ces feuilles contiennent le tartrate d'alumine, qui semble être préférable au sulfate, contenu dans l'alun !

Il est encore plus curieux que Bancroft mentionne dans son premier volume l'existence probable de plantes contenant de l'alumine. Je n'ai pas pu me procurer le premier volume de Bancroft en anglais, mais j'ai, dans ma bibliothèque, la traduction allemande : *Neues Englisches Färbebuch von Edw. Bancroft, erster Band, Nürnberg*, 1817, et là se trouve à la page 21, dans une note marquée « xxx », que Loureiro avait décrit une plante *Decadia aluminosa, von welchem er sagt, dass die Rinde und noch mehr die trockenen Blätter desselben bei den Färbern in Cochinchina in starkem Gebrauch seien, um die Farben zu erhöhen und zu befestigen.*

En lisant ce passage on ne comprend pas pourquoi Bancroft se montre si étonné dans son second volume, et comment il peut dire à la page 298 : *but as the properties of the allie (casha) leaves are so very dissimilar to those of alum, that one cannot be supposed to produce the effectes or answer instead of the other, etc.*

J'ai pu me procurer le livre de Loureiro, grâce à l'obligeance de mon ami, M. G. P. Rouffær, et j'ai vu que Loureiro mentionne aussi le livre de Rumphius qui se trouve dans la bibliothèque de Leyde, et qui a pour titre : *Herbarium ambonensis*, Amsterdam 1763. Dans le Liber 5, page 160, on trouve la description d'un arbre qu'il nomme *arbor aluminosa*, en hollandais : *de aluyn boom*, ce qui doit être notre djirak, parce qu'il ajoute que la feuille et l'écorce de cet arbre sont employés par les habitants d'Amboine, au lieu de l'alun, dans la teinture du mankoudou et du sappan. Voici la description en latin :

Usus : Ambonensis hujus arboris foliis ac cortice utuntur loco aluminis ad rubrum colorem tingendum quod peragitu supra memoratu radicibus Bancudu et ligno Sappan.

Il faut donc admettre que Rumphius aura observé la propriété que possèdent l'écorce et les feuilles de cet arbre de fixer la matière colorante du mankoudou et du sappan, propriété qu'il aura attribuée à la présence d'alun dans des écorces et feuilles.

Voilà donc une dénomination assez claire et qui, pourtant, a échappé à tout le monde après lui, sauf à Loureiro. Persoz même n'a pas compris comment on a pu teindre le rouge turc avec de l'alun sans le saturer d'abord par un alcali, et il ne fait aucune mention de plante mordantifère (voir tome II, page 162).

Chose plus curieuse encore, c'est que ce même *Memecylon tinctorium* a été envoyé en Europe, et que ni M. Wardle dans son *Monograph on the dye-stuffs of India*, London 1878, page 29, ni M. Benner dans le *Bulletin de la Société industrielle de Rouen*, 1876, page 256, n'ont trouvé de l'alumine dans cette plante.

J'ai donc constaté, ou plutôt j'ai prouvé l'exactitude de la supposition de notre célèbre Rumphius qu'il existe des plantes qui contiennent de l'alumine, sous forme soluble, dont les Indiens ont fait usage, depuis des temps immémoriaux, pour mordancer leurs fils et leurs tissus.

Il est intéressant de répéter ici les mots du Dr Heyne, dans *Tracts historical and statistical on India, by Benjamin Heyne, London*, 1814.

Though the methods of the Indian dyers are exceedingly tedious and complicated, and though they are utterly unable to explain the rationale of their processes, yet the beauty of their colours cannot fait to be admired and must inspire us with the opinion, that a knowledge of their methods might improve the processes of the European dyers and might enable them to make some advantageous changes in the art,as at present practised, while the application of the light of chemistry to explain the nature of the Indian processes to enable the enlightened artist to throw out all the useless steps, might contribute more to the improvement of this beautiful art, than even the most sanguine is at present aware of.

Quant à moi, je ne crois pas qu'il existe des *useless steps* dans les procédés indiens ; au contraire, j'ai toujours admiré la beauté et la solidité extrêmes de leurs couleurs obtenues avec si peu de matières premières ; il est vrai qu'il ne faut pas tenir compte du temps qu'ils y mettent, car on sait que ce facteur n'est pour eux d'aucune valeur.

M. le Dr Heyne dit encore à la page 215 du même ouvrage :

I find, that nut-galls will not answer as a substitute for casha leaves. Perhaps some of the tress of Europe, that are known to communicate a yellow colour might be used in its place. I should be tempted for that purpose to try the Birch or the Alder.

J'ai fait des essais avec ces deux arbres, mais je n'ai pu trouver d'alumine dans les feuilles du bouleau ni dans celles du frêne.

Il y a encore un vaste champ laissé aux botanistes pour étudier ces plantes et la manière dont elles transforment l'alumine de la terre en sels solubles. Aux ethnologistes il restera à étudier quelles plantes sont employées par les indigènes dans leurs teintures. Il sera surtout intéressant de voir si au Pérou il ne se trouve point de végétaux contenant de l'alumine et si les indigènes ont aussi employé ces plantes en teinture. Les champs mortuaires d'*Ancon* donneront probablement une réponse affirmative, parce qu'après avoir visité le Musée ethnographique de Berlin, où sont déposées les trouvailles des Drs Reiss et Stübel, je suis convaincu qu'il y aura moyen d'établir que des relations ont eu lieu entre l'Asie et l'Amérique bien avant la découverte de ce dernier continent par les Espagnols.

Je vous envoie des tiges et feuilles des plantes en question, afin que vous puissiez répéter mes expériences.

III. — Théorie de la fabrication du rouge turc, ancien prodédé

Il ne me reste plus maintenant qu'à résoudre la question de la théorie du rouge turc, ancien procédé. On aura déjà remarqué que la formule chimique du *Mordant organique* ne joue pas un si grand rôle dans cette fabrication intéressante, parce que même si l'on pouvait arriver à préparer l'huile oxydée, il serait impossible de l'appliquer sur la fibre à cause de son insolubilité.

Je répète donc que j'ai constaté que l'huile modifiée n'est *pas* liée à un alcali et que cette huile se trouve attachée à la fibre d'une manière si intime, que différents dissolvants ne peuvent pas l'enlever. On peut vraiment dire que le coton ainsi préparé est *animalisé*, en ce sens que la fibre se comporte comme la fibre animale : la laine. Avant de continuer cette étude et pour mieux faire comprendre le procédé ancien, considérons d'abord un instant ce qui se passe dans le mordançage et dans la teinture ordinaire du coton non préparé. Dans ce cas on trempe la fibre dans une solution d'acétate d'alumine; elle est donc tout à fait *imbibée* de cette liqueur, et par le séchage l'alumine *se précipite dans la fibre même* sous forme d'hydrate d'oxyde d'alumine. L'alumine se trouve donc *dans* les cavités de la fibre. Par le bousage, le superflu de cet oxyde est enlevé et on procède à la teinture en alizarine avec la chaux comme mordant auxiliaire. Le rouge qu'on obtient est brunâtre, sans vivacité et non solide aux acides faibles. Pour aviver la nuance et obtenir une laque plus résistante aux acides, on la vaporise. La laque devient plus rouge, plus vive et plus résistante aux acides, parce que l'hydrate d'alumine est déshydraté (voir observation de M. Scheurer, comité de chimie, 1883, page 30).

Dans le procédé *rouge turc*, le mordançage a lieu avec de l'alun potassique, l'hydrate d'alumine de l'alun est attiré par le mordant gras, et on pourra dire, avec M. O. N. Witt, que *l'alumine se dissout dans le mordant organique*, qu'il se forme entre ces deux éléments une *starre Lösung* d'hydrate d'alumine dans l'huile oxydée. La fibre même, en ce cas, *ne contient donc pas d'hydrate d'alumine insoluble*. On obtient le même résultat avec l'oxycellulose de Witz ; dans ce cas l'alumine serait *dissoute dans l'oxycellulose*.

Pour prouver l'exactitude de cette hypothèse, on n'a qu'à prendre :

1° Un morceau de coton ordinaire imprégné d'un mordant rouge et bousé ;

2° Une bande d'essai de Witz (oxycellulose) qui, par immersion dans l'alun, a attiré l'alumine ;

3° Un morceau de coton indien également abandonné pendant une nuit, dans une solution d'alun ;

4° Un morceau de laine déposé une nuit dans une solution d'alun.

On déchire ces quatre morceaux en deux et on met la moitié de chacun d'eux dans l'acide acétique glacial. Le lendemain on les lave et on les teint tous en alizarine. On observe alors que l'acide acétique glacial n'a produit aucun changement sur l'échantillon n° 1, mais il a presque complètement enlevé l'alumine des autres échantillons. On peut donc conclure que l'acide acétique glacial a bien pu agir sur l'hydrate d'alumine, qui était *en solution* dans les fibres 2 et 4 et dans l'huile oxydée du 3, mais qu'il n'a pas agi sur le n° 1, parce que l'hydrate d'alumine se trouvait *précipité* sous forme insoluble dans cette fibre.

On comprendra maintenant aussi que le procédé décrit par Persoz, dans lequel il fait passer les pièces rouge turc en *acétate* d'alumine, n'est pas rationnel et que ce n'est pas un rouge turc véritable, parce que, dans ce cas, l'alumine doit nécessairement se précipiter *dans* la fibre, ce qu'il faut justement éviter. En Ecosse, où l'on travaille suivant le procédé Steiner, les pièces sont mordancées en boyau en alun, sans addition d'alcali.

Il est bien connu qu'un rouge turc véritable prend, pour être teint d'une manière parfaite, beaucoup moins d'alizarine qu'un rouge sans huile. Ce fait s'explique également très bien si l'on considère que, dans ce dernier cas, toute la fibre est remplie d'hydrate d'alumine qui doit être saturé, tandis que dans le rouge turc ancien, seul l'hydrate d'alumine en solution dans le mordant gras (celui-ci formant seulement 10 $^0/_0$ du poids total) doit être saturé, la fibre même n'en contenant pas.

On comprend facilement que le rouge turc se prête admirablement à la cuve décolorante, parce que la fibre, dans ce cas, n'est pas remplie de laque.

Voilà, Messieurs, la question du prix n° 1 des Arts chimiques définitivement résolue.

Le procédé rouge turc, nouvelle méthode, avec huiles solubles, pourra être expliqué d'une manière nalogue, de sorte que le prix n° 3 pourra être, dorénavant, supprimé.

Rapport sur le travail de M. F. Driessen : « Etude sur le rouge turc, ancien procédé », et sur le contenu de deux plis cachetés, nos 700 et 1276, déposés par le même auteur.

Par **M. F.-H. Niederhæusern** (1).

Séance du 28 mai 1902.

Messieurs,

Vous m'avez fait l'honneur de me confier l'examen d'un travail sur le rouge turc ancien procédé, dont l'auteur, M. Félix Driessen, demande à concourir pour l'ancien prix n° 1 :

« Médaille d'argent pour la théorie de la fabrication du rouge d'Andrinople par l'ancien procédé.

« L'auteur devra indiquer la modification que subit l'huile en passant à l'état de mordant organique et donner, par conséquent, l'analyse comparative de l'huile qui a servi à l'huilage et de la même huile extraite du tissu après les opérations de l'huilage. »

Le travail de M. Driessen se divise en deux parties distinctes : l'une traite de la préparation et des propriétés du mordant gras, puis du mordançage en alumine, et se termine par l'énoncé d'une théorie de la fabrication du rouge turc ancien procédé ; l'autre partie, qui est intercalée dans la première, a trait à la découverte faite par l'auteur que différents produits d'origine végétale, employés aux Indes pour le mordançage, contiennent de fortes quantités d'alumine.

M. Driessen a trouvé que le mordant gras obtenu par l'ancien procédé d'huilage possède, comme l'oxycellulose, la propriété d'attirer certains oxydes métalliques et les colorants basiques de leurs solutions et qu'en outre, comme c'est le cas pour la laine et la soie, il attire des amines.

Ces découvertes lui ont permis d'étudier certaines propriétés de ce mordant et la manière dont il est fixé sur la fibre, de prouver ensuite, par une expérience de longue haleine, que les alcalis employés pour l'huilage ne sont pas nécessaires à sa formation, et, enfin, d'établir une théorie de la fabrication du rouge d'Andrinople, qui se résume ainsi :

Sous l'influence des agents atmosphériques, mais sans l'intervention des alcalis employés dans le procédé, l'huile déposée sur la fibre se transforme en un mordant gras qui y adhère très fortement sans cependant la pénétrer. Il se forme aussi une petite quantité d'oxycellulose. Ce mordant gras possède à un haut degré la propriété d'attirer l'alumine de ses solutions et de la fixer, non pas en se combinant chimiquement avec elle, mais en la dissolvant en quelque sorte, en la retenant à l'état d'hydrate d'alumine.

La fibre elle-même ne contient pas d'alumine, cet oxyde restant dissous dans le mordant gras.

L'auteur appuie cette hypothèse sur une expérience qui consiste à soumettre à l'action de l'acide acétique glacial des échantillons de tissu sur lesquels l'alumine a été fixée de diverses manières.

Cette expérience ne me paraît pas concluante, car l'acide acétique glacial est un réactif assez énergique pour décomposer une combinaison chimique qui aurait pu se former entre le mordant gras et l'alumine, et, de plus, il dissout l'un et l'autre des deux corps en question.

Pour prouver que l'alumine est simplement dissoute dans le mordant gras, il me semble nécessaire d'employer des dissolvants chimiquement inactifs dans les conditions données.

Si nous n'en connaissons pas pour l'alumine, il y en a, par contre, plusieurs pour le mordant gras : l'alcool, l'éther, la benzine. J'ai choisi l'alcool comme étant le plus approprié aux circonstances.

Après avoir laissé séjourner pendant 40 heures, dans une solution d'alun, un échantillon du coton huilé aux Indes, fourni par M. Driessen, je l'ai lavé, partagé en deux et plongé une des moitiés dans l'alcool pendant un temps suffisamment long, soit 120 heures, et en changeant l'alcool plusieurs fois. Les deux moitiés réunies ont été ensuite mises ensemble dans un bain d'α-naphtylamine préparé d'après Pokorny, puis dans une solution de nitrite de soude additionnée d'acide sulfurique. La moitié qui n'avait pas séjourné dans l'alcool a pris la coloration brun-foncé, qui caractérise la présence d'une forte quantité de mordant gras ; l'autre moitié a gardé une teinte très claire, indiquant que la plus grande partie de ce mordant avait été dissoute par l'alcool.

Comme, d'après des essais comparatifs, dont les échantillons accompagnent ce rapport, la petite quantité de mordant gras que l'alcool n'a pas dissoute ne pouvait pas fixer la quantité d'alumine qui se trouve sur le tissu, cette alumine a dû être attirée par le corps gras que l'alcool a enlevé. Il n'y avait donc pas combinaison chimique entre ces deux corps et l'hypothèse de M. Driessen se trouve confirmée.

L'auteur a également constaté que le coton huilé suivant le procédé Steiner possède les mêmes qualités que le coton huilé aux Indes et ailleurs selon l'ancienne méthode ; pour terminer, il émet l'opinion que le procédé de mordançage rapide, aux huiles solubles, pourrait être expliqué de la même manière que l'ancien.

Je dois encore mentionner spécialement l'étude, aussi intéressante au point de vue historique qu'au point de vue technique, que M. Driessen a intercalée dans son travail ; elle concerne quatre produits d'origine végétale employés aux Indes pour le mordançage, dans lesquels il a constaté la présence de fortes quantités d'alumine à l'état soluble, soit sous forme de sulfate, soit combinée à un acide organique. Cette découverte donne la clef du procédé mystérieux de teinture en rouge dit sans alumine.

J'ai répété les expériences les plus importantes faites par l'auteur, mes essais confirment les résultats qu'il a obtenus et les faits qu'il avance.

(1) *Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse,* Juin 1902.

L'affinité du mordant gras pour l'alumine est si grande que l'on peut encore découvrir 1/10 de milligramme d'alumine dissoute sous forme d'alun dans 1/4 de litre d'eau, en y laissant plonger, pendant un certain temps, un centimètre carré de tissu huilé. Si, après avoir retiré ce tissu, on le lave et le chauffe ensuite dans un tube à essais avec un peu d'alizarine et d'eau distillée, il prend une teinte rose passablement foncée et résistant au savon, ce qui n'est pas le cas pour du même tissu n'ayant pas séjourné dans le bain d'alun. Avec 1/2 milligramme d'alumine dissoute dans 1/2 litre d'eau, on obtient, dans les mêmes conditions, un rouge vif.

Le tissu huilé aux Indes est fortement chargé de mordant gras, il attire une quantité d'alumine suffisante pour que l'on obtienne, sans autre opération que le séjour dans une solution d'alun, un rouge vif et nourri par teinture dans un bain d'alizarine.

On peut aussi teindre directement sans autre, le tissu huilé en ajoutant au bain d'alizarine l'une des quatre drogues végétales aluminifères dont parle M. Driessen. Il suffit de teindre avec quelque précaution en maintenant à froid pendant un certain temps, pour permettre au sel d'alumine contenu dans la drogue de se dissoudre en partie. Aux basses températures, l'affinité entre le mordant gras et l'alumine est plus forte qu'entre cet oxyde et l'alizarine, et, dans le cas qui nous occupe, la laque d'alizarine ne se forme guère que vers 85 à 90° C.

Il n'est, d'habitude, pas nécessaire d'ajouter de la chaux, car la minime quantité indispensable à la formation d'un beau rouge se trouve, le plus souvent, dans l'eau employée. Les drogues végétales en contiennent aussi une certaine quantité.

Les bains préparés avec le djirak de Batavia, qui contient du sulfate d'alumine, sont franchement acides et conservent cette réaction jusqu'à la fin de l'opération de teinture ; ceux préparés avec les trois autres produits sont neutres et me paraissent donner de meilleurs résultats.

Il serait intéressant de connaître la teneur moyenne en alumine de ces différentes drogues.

Le pli cacheté n° 700, du 31 août 1892, contient l'exposé d'une théorie d'une grande hardiesse sur le rôle de l'huile dans la préparation pour rouge turc ancien procédé, théorie que l'auteur reconnaît erronée dans la suite.

Il supposait que l'huile n'agit que comme transmetteur d'oxygène : elle s'oxyde à l'air, passe cet oxygène au coton qui se transforme en oxycellulose, laquelle attire l'alumine. Puis, son rôle terminé, l'huile est éliminée par les opérations subséquentes.

Par le pli cacheté n° 1276, du 27 juillet 1901, M. Driessen prend date pour la découverte de l'alumine dans le djirak, une écorce employée aux Indes pour la teinture en rouge. Il suppose aussi la présence de cet oxyde dans les feuilles de casha, dont on se sert également dans ces pays dans le même but.

Il est regrettable que M. Driessen ne nous ait pas donné une analyse du mordant gras qu'il a isolé. Si, comme il nous le fait remarquer, cette analyse n'est d'aucune valeur pour la pratique, elle n'en a pas moins un intérêt théorique, et c'est justement de la théorie qu'il s'agit. Aussi, cette analyse est-elle expressément requise pour l'obtention de l'ancien prix n° 1.

Cependant, le travail qui nous occupe renferme des faits nouveaux et beaucoup de données très intéressantes, il expose, sur l'ancien procédé de teinture pour rouge d'Andrinople, une théorie tout à fait satisfaisante et basée sur des expériences nouvelles et ingénieuses. A mon avis, il mérite une récompense et je vous prie, Messieurs, de bien vouloir proposer l'insertion de cette étude, *in extenso*, dans le Bulletin de la Société industrielle [1].

Je joins au présent rapport 19 feuilles d'échantillons [2] provenant de mes essais corroborant ceux de M. Driessen. Sur les feuilles 11 à 19 se trouvent les échantillons des essais de solubilité du mordant gras, de fixation de l'alumine et de l'oxyde de chrome par ce mordant, de teinture avec les produits végétaux envoyés par M. Driessen, etc., qu'il n'avait pas joints à son travail.

Notice sur quelques essais faits incidemment au cours de l'examen du travail de M. F. Driessen sur le rouge turc.

Par **M. F.-H. de Niederhæusern** [3].

Séance du 28 mai 1902.

Messieurs,

Dans son intéressante étude sur le rouge turc ancien procédé, M. Driessen suppose que le mordant gras déposé sur la fibre par l'huilage aux huiles solubles doit se comporter de la même manière que celui que l'on obtient par l'ancienne méthode.

J'ai profité des essais que j'avais à faire pour l'examen de cette étude pour soumettre aux mêmes expériences des tissus préparés au sulforicinate de soude et d'autres imprégnés d'acide ricinique et d'acide isoricinique purs. Je dois ces deux derniers produits à l'amabilité de M. Paul Juillard, de Lyon, que vous connaissez par le remarquable travail sur les huiles pour rouge, qui lui a valu une médaille d'argent de votre Société.

---

(1) Conformément aux conclusions du rapporteur et sur la demande du comité de chimie, la Société industrielle, dans sa séance du 30 mai 1902, a voté à M. Félix Driessen une médaille d'honneur, hors concours, et l'insertion au Bulletin de l'étude de M. Driessen suivie du rapport de M. de Niederhæusern.

(2) Ces échantillons sont déposés aux Archives.

(3) *Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse*, Juin 1902.

Il résulte des essais que j'ai faits et dont les échantillons accompagnent cette notice (1), que les trois corps gras ci-dessus mentionnés possèdent, à divers degrés, les mêmes propriétés que les mordants obtenus par l'ancien procédé, soit avec l'huile de ricin, soit avec l'huile d'arachides ou l'huile d'olive tournante, et il est probable qu'il en est de même pour toutes les autres substances similaires.

Cependant, pour obtenir du rouge turc, il est nécessaire que les mordants gras soient déposés sur la fibre dans un état spécial, ce qui s'obtient lentement avec les anciens procédés par l'action de la chaleur et des agents atmosphériques sur les huiles, rapidement avec les nouvelles méthodes par la décomposition des huiles solubles sur la fibre.

En effet, du coton imprégné d'une forte quantité de mordant gras obtenu par l'extraction, au moyen de l'acide acétique glacial, de tissu huilé pour rouge par le procédé Steiner ne possède pas les qualités de ce tissu. Il fixe l'alumine en proportion beaucoup moindre et pas dans l'état nécessaire à la formation d'une belle laque d'alizarine.

Il en est de même de coton imprégné de solutions d'acide ricinique et d'acide isoricinique dans l'alcool.

Par contre, si l'on opère avec des solutions de sulforicinate de soude suffisamment concentrées, on obtient, par la décomposition de ce produit, un mordant gras possédant les mêmes qualités que celui produit par les anciens procédés. Du tissu ainsi préparé, plongé dans une solution d'alun, puis lavé et teint en alizarine, sans autre préparation, donne aussi directement un rouge turc.

Le mordant provenant de la décomposition rapide du sulforicinate n'est pas lié aussi intimement à la fibre que celui obtenu par les anciens procédés, il se laisse facilement extraire par l'alcool.

Comme, dans la teinture en rouge rapide, la quantité de mordant gras déposée sur la fibre est beaucoup trop faible pour attirer l'alumine nécessaire, on est obligé de la fixer au moyen de la craie ou d'autres substances. Mais alors, comme l'a fait remarquer M. Driessen, elle n'est pas fixée sous la même forme et on est obligé de recourir, après la teinture, à une série d'opérations pour arriver au vrai rouge d'Andrinople.

Dans ce cas, le rôle du mordant gras paraît être tout d'abord d'attirer une certaine quantité d'alumine et de former autour de la fibre une couche protectrice qui empêche le mordant d'alumine d'y pénétrer.

Le mode de fixation de ce mordant gras sur le coton est un des facteurs les plus importants de la bonne réussite d'une teinture en rouge d'Andrinople, sous les deux rapports de la beauté et de la solidité.

NÉCROLOGIE

Sir Fr.-A. Abel et J.-J. Hummel.

Sir Frédérick-Auguste Abel (2).

Frédérick-Auguste Abel, né à Londres le 17 juillet 1827, était le fils aîné de J.-L. Abel, de Woolwich, et petit-fils de A.-C.-A. Abel, peintre miniaturiste de la cour du grand-duc de Mecklembourg-Schwerin. A l'âge de 14 ans, il vint à Hambourg chez son oncle, A.-T. Abel, un minéralogiste, élève de Berzélius. C'est de là, selon toute vraisemblance, que date le commencement de sa carrière scientifique.

La capitale de l'Angleterre n'offrait à cette époque que peu de débouchés pour un jeune homme étudiant la chimie et le jeune Abel pensa que ce qu'il avait de mieux à faire était d'entrer à l'Ecole royale polytechnique, qui se trouvait, en 1844, le seul endroit qui pût pratiquement lui être utile. Heureusement pour lui, à ce moment, on venait de former le projet d'établir à Londres une école de chimie en s'inspirant dans les grandes lignes de ce que Liebig venait de faire à Giessen; c'est ce qui l'amena à être un des 26 élèves du Collège royal de chimie, dont le laboratoire fut temporairement installé dans George Street, Hannover Square; établissement qui s'ouvrit dans l'automne de 1845, sous la direction de A.-W. Hofmann. Abel passa six ans à ce collège, où, pendant cinq ans, il fut un des préparateurs d'Hofmann. Avec ce savant, il fit un travail important sur quelques dérivés de l'aniline. Il fut ensuite préparateur de chimie du Dr Stenhouse, à l'hôpital Saint-Bartholomé. En 1861, il succédait à Faraday comme professeur de chimie à l'Académie royale militaire de Woolwich; en 1864, le poste de chimiste du service de l'artillerie, devenu plus tard celui de chimiste du « War Office », était créé et le Prof. Abel était chargé de ces fonctions. Durant cette période, notre artillerie et nos fusils furent l'objet d'une série de changements importants. De nouveaux canons, des fusils perfectionnés furent créés, ainsi que diverses sortes de munitions; ces changements donnèrent du travail au Prof. Abel. Le fulmicoton, invention de Schönbein, n'avait pas été préparé avec une composition uniforme et, par suite, son emploi n'était pas certain. Abel introduisit une série de perfectionnements dans la fabrication, de sorte que cet agent explosif put être manipulé avec sécurité et utilisé d'une manière efficace.

Une enquête expérimentale fut conduite par Sir Frédérick Abel à la demande du secrétaire d'Etat du département de l'intérieur, en date du 4 novembre 1880, pour étudier la question des explosions dans les houillières et l'influence des poussières de charbon sur ces dernières; le rapport si clair où sont consignés ses résultats suffit pour mériter à Abel la gratitude de la contrée.

En 1832, un discours très instructif et riche en conséquences sur les poussières dangereuses fut lu à la « Royal Institution ». Dans ce discours, il ne s'attaqua pas seulement à la question de l'influence que

---

(1) Ces échantillons sont déposés aux Archives. — (2) *Journ. of the Soc. of. chem. ind.*, 1902, 1175.

peuvent exercer les poussières de charbon dans les explosions qui se produisent dans les houillères, mais il soutint du poids de son expérience les raisons déjà assignées à ces désastreuses explosions dont depuis quelques années on n'a pu déterminer la cause.

En 1885, la France avait réalisé des progrès dans les poudres sans fumée; les bases explosives de celles-ci étaient le coton poudre ou la nitrocellulose. Sur ces entrefaites, le gouvernement anglais attaqua aussi le problème et Sir Frederick Abel, qui avait été fait chevalier en 1883, fut nommé président d'un comité qui était formé pour plusieurs années afin d'étudier la création d'une poudre de sûreté, ne donnant pas de fumée, douée de propriétés satisfaisantes. Le Prof. Dewar et Sir F.-A. Abel brevetèrent finalement la substance connue sous le nom de cordite, que le gouvernement accepta comme poudre sans fumée. En collaboration avec Sir Andrew Noble, Sir Frédérick Abel étudia les effets explosifs de la poudre noire; les résultats obtenus montrèrent que la dimension des grains avait une énorme influence sur l'allure de la combustion dans le récipient qui la contient. Ces découvertes permirent d'étendre les connaissances théoriques que l'on avait sur les explosifs et elles valurent à leur auteur la médaille d'or de la Société royale. Ce ne fut pas le moindre des titres du défunt baronnet, et en même temps probablement le seul sujet qui provoquât une forte critique populaire, que les prescriptions qu'il provoqua, comme conseiller du gouvernement, au sujet de la sécurité des dépôts de pétrole. Des restrictions furent apportées et on prit la température de 73° Fah. comme point d'inflammation limite, au lieu de 100° Fah. antérieurement en usage.

Sir Frédérick Abel remplit diverses charges. Il fut second président de la Société de l'industrie chimique de 1882 à 1883, président de l'Association Britannique, de la Société chimique, de l'Institut de chimie et de l'Institut des ingénieurs électriciens; il fut aussi le premier président de la Section de Londres de cette société, président du conseil de la Société des arts, directeur de la Compagnie Goldsmith et président du Comité exécutif de la Cité et des comités de l'Institut de Londres pour l'instruction technique. En 1883, avec lord Sudeley, lord Kelvin et le défunt Sir W. Siemens, il fut un des commissaires anglais à l'exposition d'électricité de Vienne. Lors de la création de l' « Imperial Institute » il contribua à son organisation et resta directeur jusqu'au moment de son transfert au « Board of Trade ». Il prit un intérêt considérable à ce qui intéressait l'enseignement technique, les recherches originales et l'établissement du matériel pour les laboratoires scientifiques et techniques de l'Imperial Institute. Nommé membre de la Société royale en 1860, il en reçut une médaille en 1887. En reconnaissance pour ses travaux sur la chimie du fer l' « Iron and Steel Institute » lui décerna en 1897 la médaille Bessemer. Il était docteur de Cambridge et d'Oxford. Sir Abel fut élevé à la baronnie en 1893.

Il est mort dans la nuit du 6 septembre à Whitehall Court, où il demeurait.

J.-J. Hummel (1).

John-James Hummel était né à Clitheroe, Lancashire, en 1850. Son père était suisse et sa mère anglaise. Lorsqu'il eut quitté l'école, il vint à Zurich et étudia la chimie au Polytechnikum avec Städeler, Bolley et Wislicenus. De retour dans son pays, il occupa ses premières fonctions en Ecosse, comme chimiste aux « Dalmonach Works » à Alexandria (Dumbartonshire), puis après aux « Print Works », Milngavic. Il se perfectionna dans la teinture à Auchterarder et ensuite dans les usines du Lancashire. Quand on songea, en 1879, à créer un enseignement de la technologie chimique de la teinture et des autres branches en relation avec le Yorkshire College à Leeds, Hummel était tout désigné et il prouva qu'il était bien l'homme qu'il fallait choisir par l'organisation des services qui lui furent confiés. Son œuvre commença à Leeds en 1880, dans une petite construction où il avait dix-huit élèves. D'une part, par suite de ses persistantes représentations sur le besoin d'un matériel scientifique approprié; d'autre part, par suite des libéralités de la Compagnie des drapiers de Londres, le Yorkshire College de Leeds se trouva possesseur d'une installation magnifique, comportant de quoi effectuer des recherches de laboratoire, des essais de teinture et une série d'appareils de démonstration et d'études en ce qui concerne l'industrie des textiles. Les draperies fondèrent une chaire de teinture et en chargèrent le Prof. Hummel. Une personne qui, pendant vingt ans, aurait suivi les conditions de l'enseignement technique, pourrait se faire une idée de l'œuvre entreprise par l'homme qui régla les détails et l'organisation de cette création dont il fut le professeur en chef. L'école de teinture établie à Leeds acquit une renommée qui fut appréciée en Allemagne et qui attira des étudiants de toutes les contrées de l'Europe, de l'Amérique et du Japon. Dans son département de l'enseignement technique, le Prof. Hummel fut un pionnier. La valeur de l'homme qui eut à côté d'une expérience si pratique des connaissances théoriques si étendues fut hautement appréciée par le Comité de Rédaction de ce journal.

Dans son existence courte et laborieuse, puisqu'il mourut à 52 ans, il a trouvé le temps pourtant de fournir une œuvre littéraire considérable. Il fit de nombreuses publications, tant dans les journaux scientifiques que dans les revues techniques, il écrivit l'article « teinture » dans l' « Encyclopédia Britannica » et son traité de teinture fut traduit en allemand, italien et japonais; cet ouvrage a une place marquée dans la littérature spéciale de la teinture. Il était aussi collaborateur du « Dictionnaire technique » anglais-allemand de Gustav Eger.

Le Prof. Hummel était membre du Sénat du Yorkshire College. En 1887, comme membre du Comité de la Section de chimie et des industries qui s'y rattachent à l'exposition du Jubilé royal à Manchester, il fit une collection de calicots imprimés représentant les progrès réalisés dans cette industrie pendant le siècle. Il fit partie du jury de l'Exposition universelle de 1900, dans la Section anglaise des tissus. La maladie dont il souffrait depuis deux ans, le diabète, lui occasionna une rechute qui l'emporta le 13 septembre.

(1) *Journ. of Soc. of. chem. ind.*, 1902, 1176.

LE MONITEUR SCIENTIFIQUE-QUESNEVILLE

JOURNAL DES SCIENCES PURES ET APPLIQUÉES

TRAVAUX PUBLIÉS A L'ÉTRANGER

COMPTES RENDUS DES ACADÉMIES ET SOCIÉTÉS SAVANTES

QUARANTE-SIXIÈME ANNÉE

QUATRIÈME SÉRIE. — TOME XVIe — IIe PARTIE

Livraison 732 DÉCEMBRE Année 1902

SUR L'EMPLOI DU NOIR EN ŒNOLOGIE, SES AVANTAGES ET SES INCONVÉNIENTS

Par M. Cari-Mantrand

On sait, depuis les travaux de Lowitz, que le charbon d'os est l'élément indispensable, grâce à ses propriétés absorbantes et décolorantes, aux industries du raffinage des sucres, des glucoses et des tartres bruts. Ce qu'on ignore généralement c'est que le même agent est employé avec succès à la décoloration des vins. A en juger par le nombre de tonnes qui se débitent journellement dans nos grands centres vinicoles du midi et de l'Algérie : Cette, Béziers, Narbonne, Nîmes, Bône, Oran : et par la facilité avec laquelle le négociant passe d'un vin rosé à un vin blanc on est en droit de conclure que cette nouvelle industrie est destinée à occuper le premier rang en œnologie. Dès maintenant on peut affirmer que les 2/3 des vins blancs qui se consomment tant à Paris qu'en province ne sont en réalité que des vins de faible valeur décolorés au noir.

Il résulte en effet que Paris boit de plus en plus de vin. Il est évident que ce résultat a été obtenu par le bon marché des vins des deux dernières récoltes, et, surtout, par la suppression presque complète des droits d'octroi sur les boissons hygiéniques.

Il est entré dans Paris en 1901 6 799 483 hectolitres de vin. En 1900, année qui avait pourtant bénéficié de l'Exposition universelle, il n'était entré que 5 505 863 hectolitres. Pour les années précédentes les totaux avaient été respectivement de 5 090 443 hectolitres pour 1899, et seulement de 4 494 632 hectolitres pour 1898. L'augmentation de 1901 sur 1900 est donc de 1 193 620 hectolitres. Cette plus value porte principalement sur les vins blancs.

M. C. Berthelon, fabricant de produits chimiques à Lyon, revendique pour lui l'honneur de la découverte de l'application du noir animal épuré à la vinification. Selon toute apparence de probabilité, des essais bien antérieurs aux siens avaient été tentés dans le même but par Figuier, pharmacien à Montpellier en l'année 1811.

Quoiqu'il en soit de la date de priorité de cette intéressante découverte, on peut dire qu'elle est intimement liée au commerce des vins. Loin d'être déconseillée elle est au contraire encouragée par nos œnologues les plus éminents. M. Martinand, chimiste œnologue à Marseille, a fait breveter tout récemment un procédé spéciale de vinification en blanc par le noir, dans l'espoir d'obtenir une récompense nationale !

Les vins qu'on dérougit sont généralement des aramons de plaine, titrant de 7 à 9° d'alcool, achetés à la propriété aux prix de 3 à 5 francs l'hectolitre (récolte de 1901-1902). On nomme vins jaunes, gris ou rosés, des vins faits avec de la vendange qu'on laisse séjourner de 24 à 48 heures, suivant la nuance qu'on veut obtenir, dans la cuve de fermentation. On sépare au bout de ce temps la grappe du moût à la tire et au pressoir, et ce dernier continuant à fermenter sans avoir de matière colorante à dissoudre, donne une coloration intermédiaire entre le vin blanc et le vin rouge. C'est cette nuance rosée qu'il s'agit de faire disparaître par le noir.

Ces vins — dits rosés — sont quelques fois employés en nature au coupage des vins rouges alcoolisés dont on veut abaisser le degré et masquer ainsi le vinage aux yeux de la régie. (Le mélange d'un vin rosé à acidité élevée et à faible degré avec un vin riche en alcool et en extrait sec, rend illusoire, pour déceler la fraude, l'application de la règle alcool-acide et rapport alcool-extrait, institués par le comité consultatif des arts et manufactures).Leur principale destination est leur transformation en vin blanc à l'aide du noir. La vermoutherie en fait également une grande

consommation. Ces vins une fois blanchis, sont vinés à 17° avec de l'alcool du nord, édulcorés avec 15 ou 20 % de mistelle, aromatisés à l'aide d'une infusion quelconque de plantes appropriées et finalement livrés à la consommation au prix dérisoire de 25 ou 30 francs l'hectolitre. Ce genre d'industrie est actuellement très prospère à Cette et dans la région. C'est une concurrence sérieuse aux vermouths de marques fabriqués exclusivement avec des vins de raisins blancs.

Le noir qu'on emploie à cette usage est vendu par l'industrie à 80 % d'eau au prix de 90 à 100 francs les 100 kilogs. Il porte le nom de noir en pâte épuré.

S'il est bien fabriqué, il ne sera constitué que de carbone et de 1 à 3 centièmes au plus de cendres. Il doit être exempt de toute trace de phosphate de chaux indécomposé et d'acide chlorhydrique ; ne plus dégager la moindre odeur au contact de l'acide sulfurique dilué, ni communiquer la moindre saveur au vin. Ce résultat est presque toujours atteint Dans ces conditions il réalise le décolorant par excellence puisqu'il n'agit que sur la matière colorante seule sans toucher ni modifier les éléments constitutifs du vin ainsi que le prouve l'analyse.

Dans cet état d'hydratation sa puissance de décoloration est considérable. La quantité de noir à employer pour la décoloration d'un vin rosé varie nécessairement avec la nature de celui-ci, sa durée de cuvaison, son degré alcoolique etc.

En thèse générale pour les aramons de plaine de 7 à 9° une dose de 150 à 300 grammes par hectolitre est suffisante. Pour les vins d'Algérie destinés au coupage des vins du pays, la quantité est plus élevée. En aucun cas elle ne doit excéder un kilogramme par hectolitre. La vinification en Algérie étant difficile à cause de la température élevée de l'époque des vendanges, il en résulte que ces vins renferment une assez forte proportion du sucre non transformé ce qui atténue l'effet du noir.

Le procédé de décoloration au noir est fort simple et ne nécessite aucun outillage spécial. On fait un essai de décoloration préalable sur un litre de vin représentant l'ensemble du lot à traiter. On délaie le noir à la main dans une comporte remplie aux 3/4 de vin, on le malaxe à plusieurs reprises en s'aidant d'un balai de crin résistant et on l'incorpore au reste du vin contenu dans le foudre. Il est indispensable de hâter l'incorporation de la totalité du noir au vin parce que sa puissance décolorante diminue rapidement. Dans ce cas il est bon d'avoir en réserve sous la main quelques hectolitres de vin nature destinés au délayage. Lorsque la totalité du noir a été incorporée dans le foudre, on fait agir pendant un quart d'heure la pompe à air de façon à bien le répartir dans l'ensemble du liquide et on laisse reposer. Le lendemain on procède au collage. Cette opération a pour but de précipiter le noir. On emploie le sang frais ou la colle de poisson préparée pour cet usage. Les doses varient de 100 à 200 grammes par hectolitre. Il faut avoir soin de faire dissoudre préalablement dans le vin du tannin, de 15 à 20 grammes par hectolitre, de façon à faciliter la coagulation de l'albumine du clarifiant.

Cette opération est délicate ; la bonne conservation du vin dépend de la façon dont elle a été pratiquée. Le sang frais est plus énergiques que la colle : il a l'inconvénient de dépouiller le vin de son extrait et d'atténuer son bouquet. Il est facilement altérable pendant les chaleurs. Pour cette raison on lui préfère les colles. Toutes ces opérations doivent s'exécuter par un temps sec et frais et à des époques déterminées. Le vin ainsi traité est soutiré, additionné d'une dose de bisulfite de potasse suffisante pour prévenir les fermentations secondaires, et conservé en fûts ou en foudres.

Dans ces conditions le vin est bien décoloré, une addition de quelques gouttes d'acide sulfurique ne doit plus faire réapparaître de coloration rosée. Ce but est même intentionnellement dépassé. On y remédie par addition d'un peu de caramel qui donne au vin une teinte jaune paille rappelant celle des picpouls, picardant, clairette etc.

Mistelles de mouts de vendange alcoolisées

On nomme ainsi des moûts de vendange de raisins frais mûtés à l'alcool qui entrent dans la fabrication courante des vermouths et des vins de liqueur. Les mistelles de raisins blancs sont plus estimées que celles de raisins noirs dérougées en noir. Les mistelles de Grèce et de l'Asie mineure — improprement dénommées vins de Samos — sont fabriquées exclusivement à l'aide de raisins muscats, additionnées souvent de moûts de raisins secs.

Pour procéder à la décoloration d'une mistelle rosée on opère de la même façon que pour un vin. La dose de noir à employer est d'autant plus élevée que le degré densimétrique du moût est plus fort. Lorsque cette dose est supérieure à un kilogramme par hectolitre pour une mistelle titrant 12° d'alcool sur 11° ou 12° Baumé, le procédé n'est pas à conseiller parce que à ces doses élevées le bouquet disparait et que l'on se trouve en présence d'eau sucrée alcoolisée. En outre les frais de manipulation et le coût du noir ne compensent pas l'écart de prix entre la mistelle de raisins blancs d'origine qui est d'environ 5 francs par hectolitre. Il faut donc se contenter d'une décoloration partielle.

Ces mistelles blanchies entrent dans la préparation des vermouths communs et de certains apéritifs blancs qu'il est inutile de mentionner.

J'ai fait connaître les caractères chimiques que doit présenter un noir industriel de bonne fabrication. Ce progrès est à peu près réalisé aujourd'hui. Néanmoins il peut être mis en vente certains noirs mal épurés dont le bon marché décide le négociant Il n'est donc pas sans intérêt de signaler les inconvénients auxquels s'expose l'acheteur mal conseillé.

L'impureté principale d'un tel noir — la plus gênante lorsqu'il s'agit de procéder à la décoloration du vin rosé à acidité élevée — est la présence du phosphate de chaux indécomposé. Ce sel est facilement dissous à la faveur des acides libres du vin : il se forme des combinaisons calciques plus ou moins solubles qui ont l'inconvénient de s'opposer à la clarification du vin. En effet il n'est pas rare de constater qu'un vin qui a été décoloré au noir. collé et filtré, perd spontanément sa limpidité première pour devenir opalescent. Cette cause d'instabilité des vins blancs est une source d'ennuis pour le négociant; aussi n'y a-t il pas de sacrifices qu'il n'ait tenté dans le but d'y remédier. Les expériences que j'ai entreprises dans ce but m'ont toujours montré qu'il fallait attribuer cette anomalie à la présence du phosphate de chaux préexistant dans le noir, car ce même vin laiteux, débarassé de sa chaux par l'oxalate d'ammoniaque, se dépouille et, 24 heures après l'opération, sa limpidité acquiert tout son éclat. (L'élimination de la chaux par l'oxalate d'ammoniaque n'est qu'un procédé de laboratoire inapplicable en grand à cause des dangers de l'oxalate d'ammoniaque entre des mains malhabiles).

Une remarque analogue s'applique aux vins de raisins blancs. Dans certains vins de cette nature on trouve à l'analyse des quantités de tartrate de chaux souvent supérieures au bitartrate de potasse Les vins de provenance espagnole (Manche) sont les plus chargés en tartrate de chaux. Je puis signaler le cas tout à fait remarquable d'un vermouth sec fabriqué depuis 12 ans avec un vin d'Espagne, conservé en foudre depuis cette époque chez M. Marigo et Cie négociants à Cette. Un échantillon représentant l'ensemble d'un foudre de 200 hectos a été adressé le 15 mai 1902. En voici l'analyse :

Alcool $^0/_0$ en volume	16
Extrait sec à 100°, $^0/_{00}$	24,20 gr.
Acidité totale, exprimée en acide sulfurique	4.90
Sulfate de potasse	2,27
Chaux	0,599
Tartrate de chaux correspondant	2,77

Ce vermouth n'a acquis sa limpidité qu'après précipitation de la chaux.

Donc la présence du phosphate de chaux dans un noir mal épuré est un inconvénient sérieux. Le danger n'est plus le même lorsqu'il s'agit de la décoloration d'une mistelle parce que dans un moût de cette nature, l'acidité est faible — presque toujours inférieure à 2 gr. par litre, évaluée en acide sulfurique. — Aussi a-t-on conseillé dans un but d'économie l'emploi d'un noir incomplètement débarrassé de son phosphate. Ces noirs, dénommés noirs de débourbage, renferment de 40 à 45 $^0/_0$ de carbone et 35 à 40 $^0/_0$ d'eau.

Noir en pâte. Sa préparation, sa composition. — On donne la préférence pour cette fabrication aux noirs bruts en poudre parce qu'ils sont plus riches en carbones que ceux en grains et plus facilement attaquables par l'acide chlorhydrique.

Analyse d'un noir d'os en poudre de la maison Pilon frères de Nantes.

Eau	9,22
Carbone	13,15
Phosphate de chaux	60,90
Insoluble dans HCl	3.25
Eléments non dosés	13,48
	100,00

L'épuration du noir brut est fort simple et ne nécessite aucun outillage spécial. Dans une série de grandes cuves en bois d'une contenance de 12 à 15 hectos on attaque à froid 200 à 250 kilogs de noir par 225 à 300 kilogs d'acide chlorhydriques à 20° Bé qu'on étend de 5 à 6 volumes d'eau. On lave méthodiquement avec 5 parties d'eau chaque fois jusqu'à complète désacidification.

Les quinze centièmes de charbon qui restent, conservent après essorage quatre fois leur poids d'eau (80 $^0/_0$ d'eau, 20 $^0/_0$ de noir).

Composition de quelques noirs en pate

	C. Berthelon à Lyon		Lamothe-Abiet Bordeaux	Jaume Béziers		Frémondière et Le Gloahec à Nantes	Mahistre Nîmes	Etablissements Poulenc Paris
Eau	85,90	78,50	79,00	84,80	85,80	78,00	75,30	80.8
Carbone	11,13	17,30	14,26	12,60	13,00	14,22	12,70	15,70
Cendres totales	2,97	4,20	6,74	2,60	1,20	7.78	12,00	3,45
Cendres { Sable et fer	—	—	6,10	2,08	—	5,80	—	2,70
Cendres { P^2O^5 3 CaO	—	—	6,64	0,52	—	1,98	—	0,75

Ces noirs sont vendus au prix de 90 à 100 francs les 100 kilogrammes et jouissent d'une certaine vogue. J'ai constaté que l'adjonction de 5 % de kieselgühr à un noir en pâte normal donnait d'excellents résultats en agissant commme clarifiant. L'extrême légèreté de cette terre siliceuse (250 kilogrammes au mètre cube) facilite beaucoup la deshydratation du noir en même temps qu'elle augmente sa puissance décolorante. De par sa composition elle n'introduit aucun élément étranger au noir puisqu'elle a subi un lavage à l'acide chlorhydrique suivi d'une calcination et qu'elle est constituée de 98 % de silice pure.

Dans bien des cas elle peut se substituer aux clarifiants ordinaires à base d'albumine.

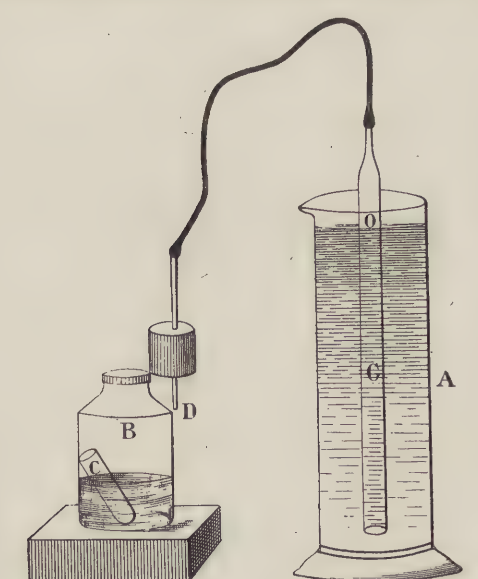
Analyse des noirs

On dose l'eau, le carbone, le phosphate et le carbonate de chaux, les matières insolubles, par les méthodes usuelles. Je les rappellerai brièvement.

Eau. — Par dessication à l'étuve à 105° de 5 grammes noir jusqu'à poids constant. La dessication d'un noir en pâte exige au moins 6 heures. On opère rapidement le noir étant hygroscopique.

Carbone et résidu insoluble. — Dans un vase de Bohême on arrose avec de l'eau et ensuite avec 50 centimètres cubes d'acide chlorhydrique pur 10 grammes de noir fin. Lorsque le dégagement de CO^2 a cessé on chauffe pendant 10 minutes. Les substances solubles dans l'acide entrent en dissolution. On rassemble le résidu sur un filtre taré, on le lave à l'eau bouillante jusqu'à ce que l'eau de lavage n'offre plus de réaction acide et ne précipite plus par le nitrate d'argent. On dessèche ensuite à 105° le filtre avec le résidu et on pèse jusqu'à poids constant. Le résidu représente le charbon + les matières insolubles. Pour en effectuer la séparation on introduit celui-ci avec le filtre dans une capsule en platine tarée et on calcine au rouge. Le résidu de l'incinération doit être blanc ou légèrement rougeâtre, mais il ne doit pas être gris. Il se compose de sable, d'argile introduite accidentellement dans la fabrication du noir. En retranchant le poids des cendres de celui trouvé précédemment pour le carbone et les autres substances insolubles on en déduit la teneur centésimale en carbone.

Pour le noir hydraté épuré, on en dessèche rapidement 10 grammes dans une capsule en platine maintenue au-dessus d'un bec de Bunsen dont la flamme est disposée en veilleuse et on incinère. Le résidu de l'incinération est repris par quelques centimètres cubes d'HCl étendu de son volume d'eau. On chauffe donc doucement pour faciliter la dissolution du phosphate indécomposé ; on retire du feu, on étend d'eau, et recueille les matières insolubles siliceuses sur un filtre. On lave celui-ci sèche et calcine. La différence de poids constatée avec la première pesée représente le phosphate de chaux inattaqué et l'oxyde de fer. Ce dernier élément est négligeable.



Carbonate de chaux. — Il existe des appareils fort ingénieux pour effectuer le dosage de l'acide carbonique dont on trouvera la description dans tous les traités de chimie analytique. Dans bien des cas on pourra leur substituer le petit appareil suivant imaginé par Noël pour le dosage de l'urée et que tout chimiste peut installer lui-même.

Pour faire l'essai on remplit d'eau l'éprouvette A jusqu'à l'affleurement du O de la graduation de la cloche divisée G (à défaut de celle-ci employer une burette à robinet de 25 à 30 centimètres cubes graduée au $^1/_{10}$). On introduit dans le petit flacon B un poids connu du noir à analyser puis dans le petit tube C 10 centimètres cubes d'acide chlorhydrique pur. On bouche ensuite l'appareil en ayant soin de laisser libre l'orifice de dégagement D et de faire le raccord avec le tube en caoutchouc. Une agitation de quelques secondes suffit, et le dégagement gazeux terminé, on enlève la cloche jusqu'à coïncidence des deux niveaux pour lire le volume d'acide carbonique produit.

Pour empêcher le gaz carbonique de se dissoudre dans l'eau de la cuve, il faut avoir soin de recouvrir la surface du liquide d'une mince couche de pétrole avant d'immerger la cloche à gaz G. A 15 degrés centigrades 1 centimètre cube de gaz représente 0,00423 gr. de carbonate de chaux. Pour chaque différence de température de 5 degrés en plus, il suffit de retrancher 0,0000727 gr. par centimètre cube de gaz ; pour chaque différence de 5 degrés en moins, on ajoutera au contraire 0,0000727 par centimètre cube de gaz.

Acide phosphorique. — On utilise pour se dosage le liquide provenant du dosage du carbone dont on fait un volume de 500 centimètres cubes. On prélève 25 centimètres cubes de cette solution acide de phosphate de chaux qu'on neutralise par quelques gouttes de lessive de soude faible jusqu'à apparition d'un léger troubles persistant. On clarifie ensuite de nouveau le liquide par une addition 2 à 3 gouttes d'acide azotique, on ajoute 5 centimètres cubes de la solution d'acétate de soude dans l'acide acétique, et l'on procède à la titratation de l'acide phosphorique par la liqueur d'Urane et le ferrocyanure de potassium comme indicateur. On calcule en phosphate tribasique.

Pouvoir décolorant. — Pour cette détermination on prépare :

1° Une solution de fuchsine dans l'eau distillée dont 1000 centimètres cubes = 0,250 gr. de fuchsine ;

2° Un type de vin rosé par dilution au $^1/_{10}$ de vin de Jacquez, (cépage américain). On vérifie à l'aide d'un essai colorimétrique fort simple l'intensité colorante du vin de Jacquez nature dans 2 tubes à essais de mêmes dimensions (24 centimètres de hauteur sur 24 millimètres de diamètre). On verse dans l'un 50 centimètres cubes de la solution normale de fuchsine et dans l'autre tube 30 centimètres cubes d'eau distillée additionnée de 1 centimètre cube d'acide sulfurique à 66°. On remplit ensuite une burette graduée au $^1/_{10}$ de centimètre cube du vin de Jacquez et l'on verse goutte à goutte ce vin dans le tube contenant l'eau acidulée jusqu'à idendité de teinte. On complète à 50 centimètres cubes avec de l'eau distillée et l'on compare à nouveau les teintes.

Un deuxième essai permet d'établir l'identité de coloration avec plus de précision. Il a fallu, par exemple, verser 10 centimètres cubes de vin ; donc 10 centimètres cubes de vin correspondant à 50 centimètres cubes de solution de fuchsine nécessitent 0,0125 de ce sel ; par suite 1 000 centimètres cubes de vin demandent 1,25 gr. de fuchsine dans un litre.

Pour connaître la quantité de noir a employer pour arriver à la décoloration, on ajoute successivement des doses de 1, 2, 3 grammes jusqu'à décoloration complète du vin rosé, ce dont on s'assure en filtrant quelques centimètres cubes de vin dans un tube à essai. Il a fallu 3 grammes de noir en pâte à 17 $^0/_0$ de carbone pour arriver à la décoloration.

Par suite la dose par hectolitre de vin à traiter sera de 300 grammes.

Une expérience comparative a été pratiquée avec du noir chimiquement pur préalablement desséché à 100°. Il m'a fallu pareillement 3 grammes de ce noir pour arriver au même degré de décoloration du vin rosé type, tandis que les 3 grammes de noir hydraté ne renfermaient que 0,51 gr. de carbone pur.

Le pouvoir décolorant respectif de chaque noir est exprimé par le rapport :

$$\frac{0,51}{3} = \frac{100}{5,88},$$

à poids égal le noir hydraté est de près de 6 fois plus actif. Il n'y a donc aucun intérêt pour le fabricant à proposer des noirs secs épurés.

Avant de terminer cette étude il m'a paru nécessaire de m'assurer si le noir à 80 $^0/_0$ d'eau n'avait réellement aucune action sur les éléments constitutifs du vin traité. Dans ce but j'ai fait un mélange à volume égal de vin rouge du pays et de vin blanc, puis j'ai pratiqué la décoloration avec 10 grammes par litre de noir à 17 $^0/_0$ de carbone, totalement débarrassé de son phosphate de chaux. Voici quel a été le résultat des 2 analyses effectuées simultanément sur les 2 vins :

Vin nature

Alcool $^0/_0$ en volume	10°,5	
Extrait sec à 100°	22,30	gr. $^0/_{00}$
Acidité totale exprimée en acide sulfurique	5,30	»
Acidité volatile exprimée en acide acétique	1,48	»
Cendres	2,90	»
Alcalinité des cendres en carbonate de potasse	1,30	»
Bitartrate de potasse	3,00	»
Sulfate de potasse	1,158	»

Vin décoloré et filtré

Alcool $^0/_0$ en volume	10°,3	
Extrait à sec à 100°	21,25	gr. $^0/_{00}$
Acidité totale exprimée en acide sulfurigue	5,40	»
Acidité volatile	1,40	»
Cendres	2,95	»
Alcalinité des cendres en carbonate de potasse	1,24	»
Bitartrate de potasse	2,82	»
Sulfate de potasse	1,15	»

La différence principale porte sur le poids de l'extrait sec = 1,05 gr. représentant le poids de la matière colorante absorbée par le noir. La dose de 10 grammes de noir par litre correspondant à celle de 1 kilogramme par hectolitre de vin n'est jamais atteinte dans la pratique parce qu'à cette dose élevée le vin traité contracte un goût particulier, goût de noir, plus sensible à la dégustation qu'à l'odorat.

Remarque. — Le choix des os pour la fabrication du noir épuré n'est pas indifférent comme on pourrait le supposer. Il est, certain, en effet, que les os de bœuf et de mouton donneront un noir bien préférable à celui obtenu à l'aide des os de chevaux qui ont l'inconvénient de donner un produit odorant. La valeur d'un noir épuré ne consistera donc pas exclusivement dans sa richesse en carbone, mais de la façon dont il se comportera, en temps qu'agent décolorant, comparativement à un noir-type.

Dans un essai de ce genre pratiqué avec 4 échantillons de noirs de différents fournisseurs, j'ai constaté une plus-value sensible en faveur d'un noir en pâte exclusivement fabriqué avec des os de bœuf. C'est sans doute à la présence de matières azotées particulières produites pendant la combustion en vase clos des os de chevaux qu'il faut attribuer cette influence, car le vin après décoloration, contracte une odeur et une saveur caractéristiques qui le font déprécier.

SUR UN PROCÉDÉ DE FORMATION DE DIPHÉNYLAMINES

Par **Raymond Vidal**

La formation de diphénylamine simple par chauffage de l'aniline avec son chlorhydrate en vase clos s'effectue à une température relativement élevée avec des rendements limités.

Il n'en est pas de même dans la formation des diphénylamines plus complexes, c'est-à-dire de celles qui comportent diverses fonctions. Il est en effet très aisé de réaliser, soit la formation de la dioxydiphénylamine en chauffant le chlorhydrate de p-amidophénol avec le p-amidophénol, soit celle de l'amidoxydiphénylamine en chauffant le chlorhydrate de p-amidophénol avec la p-phénylènediamine, soit encore celle de la diamidodiphénylamine en chauffant le chlorhydrate de p-phénylènediamine avec cette base.

Dans le deuxième cas le chlorhydrate de p-amidophénol peut être remplacé par le chlorhydrate de p-phénylènediamine et la p-phénylènediamine par le p-amidophénol.

Il est bon d'effectuer ces réactions en vase clos au bain d'huile à une température de 200 degrés environ pendant quatre heures.

La réaction est surtout nette en présence d'une certaine quantité d'eau environ trois à quatre fois le poids des composés mis en réaction, qui doivent être employés en proportion moléculaire.

Les rendements sont presque théoriques. A l'ouverture de l'autoclave on trouve une masse blanche cristalline noircissant rapidement à l'air accompagnée d'un peu de liquide, que l'on sépare par essorage. Il est difficile même par séchage dans le vide d'obtenir des diphénylamines blanchâtres.

Le chlorhydrate de diamidophénol chauffé dans les conditions ci-dessus indiquées avec le p-amidophénol ou la p phénylènediamine engendre des diphénylamines trisubstituées mais celles-ci plus altérables encore que les précédentes, sont, à l'ouverture de l'autoclave, à l'état de masse noirâtre.

Les diphénylamines monosubstituées sont également obtenues par le même procédé, en chauffant les chlorhydrates d'amines, oxyamines ou diamines aromatiques avec des oxyamines, diamines ou amines aromatiques.

En résumé, la réaction découverte par Girard, limitée jusqu'à présent à la formation de la diphénylamine la plus simple s'effectue plus aisément avec les amines aromatiques polysubstituées et les chlorhydrates d'amines polysubstituées.

Cette réaction qui à sec et en vase ouvert donne des rendements médiocres, se produit beaucoup mieux en vase clos en présence de l'eau.

Elle peut être généralisée, quelles que soient la nature ou la position des fonctions dans les composés mis en œuvre et elle est aussi facilement réalisable que le procédé qui consiste à chauffer le dinitrochlorobenzol 1.2.4. avec des amines aromatiques polysubstituées.

PROGRÈS RÉALISÉS DANS LE DOMAINE DES MATIÈRES COLORANTES ARTIFICIELLES EN 1900 ET 1901

DEUXIÈME PARTIE. — Matières colorantes

Par **M. Em. Suais.**

(*Suite et fin*) (¹).

X. — Colorants sulfurés

Sous ce titre nous rangeons les produits obtenus par l'action du soufre et des sulfures sur les composés les plus variés. Leur nature n'étant pas encore déterminée, nous les avons classés selon leur nuance Cette classification, si peu rigoureuse qu'elle soit, permet cependant le rapprochement de réactions analogues et donnera au lecteur quelque facilité pour se retrouver parmi le grand nombre de brevets qui concernent ce chapitre.

1. Colorants noirs

AzH — (C₆H₄) — O ; AzO^2, AzO^2 ; — AzO^2 (ou SO^3H), AzO^2 + Na^2S + S.

Noir vert.

Badische, 111892.

Produit résultant de la substitution, dans les dérivés employés ci-dessus, de S. CAz par SH ou S. CS. OC^2H^5. On les obtient en faisant agir.

HO — ⬡ — AzH — ⬡(Cl) — AzO^2 ; AzO^2

sur KSH ou KS. CS. OC^2H^5

Fusion avec Na^2S + S.

Badische, 122606, 12 juillet 1901.

AzH — ⬡ — OH ; AzO^2 ; — AzH — ⬡ — OH ; AzO^2 ; (SO^3H ou CO.OH) + Na^2S + S.

Noirs, noir-bleu.

Badische, 112298, 114270, 121211, 30 mai 1901.

Produit de condensation de nature indéterminée obtenu en faisant agir le paramidophénol sur le nitrosophénol, fondu avec Na^2S + S.

Badische, 125146, 23 octobre 1901.

SO^3H ; AzH — ⬡ ; OH ; AzO^2 ; AzO^2 + Na^2S + S.

Noir-vert.

Badische, 113795.

HO — ⬡ — AzH — ⬡ — AzH^2 ; OH

+ Na^2S + S.

Colorant bleu ou noir selon les conditions de chauffe.

Meister, 111891.

AzH — ⬡ — OH ; SO^3H ou CO^2H ; — AzO^2 ; AzH^2 ; AzO^2

Noir.

Badische, 116172.

HO — ⬡ — AzH — ⬡ — AzO^2 (ou AzH^2) ; CH^3 ; SO^3H

+ Na^2S + S à 240°

Noir.

Meister, 113516.

(1) Voir *Moniteur Scientifique*, p. 737 et 801.

Dinitro-sulfocyano-oxydiphénylamine obtenue par l'action de (S. CAz, AzO^2, S. CAz, AzO^2) sur amidophénol selon 122569 Fusion avec Na^2S + S Noir-gris verdâtre. Badische, 122605.	Produit de 111683 isolé au moyen de $ZnCl^2$, lavé pour enlever $ZnCl^2$. On peut prendre aussi le produit non débarrassé du zinc. Fusion avec Na^2S + S à 150-180°. Gris-bleu très solide au lavage se transforme en noir-bleu sous l'action des sels de cuivre. Meister, 114266, 114267.
(OH, Cl, AzO^2, SO^3H) ou (OH, Cl, Cl, AzO^2) Fusion avec Na^2S + S. Noir, noir-brun. Meister, 123694 ; 7 septembre 1901.	On chauffe avec le soufre (OH, AzH^2) + un dérivé oxyazoïque : aniline azo-phénol-o-toluidine-azophénol, etc. ou un dérivé amidoazoïque : amidoazo-benzol, etc. Noir charbon. Geigy, 122827, 17 juillet 1901 ; 122826, 19 juillet 1901. Voyez, en outre, à la fin du tableau 122850. Geigy, 5 août 1901.
(AzO^2 AzO^2) ou (AzO^2, AzO^2) Avec addition de combinaisons zinciques, calciques aluminiques, ferriques, etc. Na^2S + S. Meister, 125667 ; 5 novembre 1901.	Produit de l'action de chlorure de soufre commercial sur un composé aromatique simple : aniline, phénol, puis addition d'un dérivé polyamidé ou oxyamidé ou d'un dérivé nitré, nitroamidé ou nitrophénolique. Bruns qui deviennent noirs à l'air ou par chromatage. Société anonyme de Saint-Denis, 113893, 120467, 1er mai 1901.
Produits de l'action du sulfite de sodium à l'ébullition sur (AzO^2 AzO^2) ou (AzO^2, AzO^2) Meister, 127090 ; 6 décembre 1901.	(OH, AzH^2) + polyamido ou nitroamido + Na^2S + S. Société anonyme de Saint-Denis, 125135, 5 novembre 1901.
AzO^2 — (C6H3, SO^3H) — AzH — (C6H4) — OH Avec Na^2S + S à 130-140° on obtient un noir ; tandis que à 160-200° on obtient un leucodérivé qui par oxydation donne un bleu. Actienges. f. Anilinfab., 114265.	(OH, AzH^2) et (OH) Le mélange est fondu avec Na^2S + S ou avec S seul. Société anonyme de Saint-Denis, 125582, 4 novembre 1901.

AzH^2 — Az — Az — SO^3H — OH

Obtenue en oxydant la diamido-oxydiphénylamine sulfo. Fusion avec $Na^2S + S$.

Actienges. f. Anilinfab., 120561 ; 3 mai 1901.

OH — AzH^2 — AzH^2

Fondu avec un atome de soufre donne un noir violet coton, fondu avec $Na^2S + S$ donne un noir.

Actienges. f. Anilinfab. 127312 ; 16 décembre 1901.

Cl — AzH — OH — AzO^2 — AzO^2

Noir-vert.

Actienges. f. Anilinfab., 113515.

OH — AzO^2 — AzH^2 — AzO^2 ou OH — AzO^2 — AzO^2 — AzO^2

S + Na^2S en solution aqueuse. Noir violet.

Actienges. f. Anilinfab., 116791 ; 5 décembre 1900.

Produit de condensation de

Cl — AzO^2 — AzO^2 + $CS\langle$ Az. C^6H^5, Az. C^6H^5 (crist. p. f. 191°)

Fusion avec $Na^2S + S$.
Noir.

Kalle, 116418, 24 novembre 1900.

— AzH — — AzO^2, OH, AzO^2

$Na^2S + S$ vers 150°

Noir foncé.

Farbw. Mülheim, 113418.

Le produit de l'action du chlorure de soufre sur la p-oxydinitrodiphénylamine est dissous dans une lessive de sulfure de sodium. On évapore à sec et chauffe finalement à 130°.

Farbw. Griesheim, 112299.

AzH — — OH, AzO^2

ou dérivés analogues de la phénylnaphtylamine : nitrés, sulfonés, chlorés. Fusion avec $Na^2S + S$.

Chem. Fab, vorm. Sandoz, 153922, 9 septembre 1901.

OH — AzO^2 — AzO^2 + paramidophénolsulfo

Fusion avec $Na^2S + S$.

Dahl, 116338, 29 novembre 1900.

Produit insoluble dans les acides minéraux obtenu en chauffant à 170-210°.

OH — AzH^2 et OH — AzH^2. HCl

Le colorant obtenu est différent de ceux obtenus avec la p-dioxyphénylamine, la paraoxyamidophénylamine ou la diamidodiphénylamine. $Na^2S + S$ à 180-220°.

Ch. Rudolph, 117348, 16 janvier 1900.

Dérivés de

— AzO^2

— AzO^2

Dans lesquels une ou deux positions en para vis-à-vis des AzO^2 sont libres ou substituées par un groupe O. R. : métadinitrobenzidine ou métadinitro-anisidine. La métadinitrotolidine ne donne pas de colorant. Na^2S + S.

Noirs.

W. Epstein, 125699 ; 15 octobre 1901.

Acides gras supérieurs, leurs sels alcalins (savons), leurs éthers (graisses, huiles).
On chauffe avec CO^3Na^2 + S jusqu'à 330°.
On obtient des bruns qui, par oxydation ménagée sur fibre, deviennent plus jaunes et plus vifs, traités sur fibre par NaCl + Na^2S deviennent vert-noir.

Produits obtenus en chauffant.

OH

+ un dérivé nitré aromatique + HCl, $FeCl^2$, etc.

Fond avec Na^2S + S à 140-180°.

Ch. Rudolph, 117073, 9 janvier 1901.

2. Colorants bruns

SO^3H, AzO^2 ; HO — (noyau) — AzH — (noyau) — AzO^2 ; AzO^2

+ Na^2S + S à 140°

Brun-marron.

Badische, 113337.

OH ; AzO^2 — (noyau) — Az = Az — (noyau) — AzH^2 ; CH^3 ; AzH^2 + Na^2S + S

Actienges., Berlin, 120833, 24 mai 1901.

AzO^2 ; Cl — (noyau) — AzH — (noyau) — OH (ou SO^3H) ; AzO^2 + Na^2S + S

Bruns.

Badische, 116677 ; 3 décembre 1900.

CH^3 ; AzO^2 — (noyau) — AzO^2 ; AzO^2 + Na^2S + S

Actienges., Berlin, 121622, 24 mai 1901.

AzH. CO. CH^3 ; — AzO^2 ; AzO^2 + Na^2S + S

Brun.

Badische, 126965 ; 9 décembre 1901.

La α_1-α_4-dinitronaphtaline est traitée par Na^2S en solution aqueuse. On évapore à sec. Chauffe à 160 180° pendant 6 heures.
Brun-noir.

Meister, 117819, 1er février 1901.

SO^3H — (noyau) — AzH — (noyau) — CH^3 ; AzO^2 ; AzH^2 + Na^2S + S

Brun.

Badische, 126965 ; 9 décembre 1901.

Le produit soluble de l'action de SO^2 sur la α_1-α_4-dinitronaphtaline (79577) est fondu avec polysulfure de Na + une combinaison zincique.
Noir-bleu ou brun sans addition de combinaison zincique.

Meister, 125583, 9 novembre 1901.

CH^3 ; AzO^2 — ; — AzO^2 ; — CH^3 ; SO^3H

$Na^2S + S$ à 200-220°

Brun.

Actienges. Berlin, 113945.

AzO^2 ; AzO^2 — ; — AzH — ; — OH ; SO^3H

ou

AzO^2 ; SO^3H — ; — AzH — ; — OH ; AzO^2

Fondus avec polysulfure alcalin.

Ges. f. chem. Ind. Bâle, 116339 ; 28 novembre 1900.

Produits de condensation de

CH^3 ; — AzO^2 ; AzO^2

avec amine primaire ou amidophénol, en milieu alcalin, sont fondus avec $Na^2S + S$.

Bruns.

Ges. f. chem. Ind. Bâle, 120175 ; 2 mai 1901.

Produits de condensation de

Cl ; — AzO^2 ; AzO^2

avec nitro-amido-phénols

ou produit de nitration de

AzO^2 — ; — AzH — ; — OH ; AzO^2

Fusion avec $Na^2S + S$.

Cassella, 111789.

AzO^2 — ; — AzH — ; — OH ; AzO^2

est traitée à l'ébullition par soude caustique 1/5 environ jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'ammoniaque. On précipite par un acide. Chauffe avec soufre à 160°.

Jaune-brun.

Cassella, 112484.

OH — ; — AzH — ; — AzO^2 ; AzO^2

chauffé avec sulfite neutre de Na donne un sulfo (?) non précipitable. On évapore à sec et chauffe avec polysulfure alcalin à 150-190°.

Brun vif.

Meister, 125588, 12 novembre 1901.

$AzH.\ COCH^3$; AzH^2

\+ phénol + soufre à 200-250° (crésols, naphtols)

Bruns.

Dahl et C°, 123612, 7 septembre 1901 ; 125585, 5 novembre 1901.

Produit de condensation de

Cl ; — AzO^2 ; AzO^2

avec pyridine

Fusion avec $Na^2S + S$.

Brun jaune.

Kalle 118390, 22 février 1901.

AzO^2 — ; — AzH — ; — OH ; AzO^2

\+ chlorure de soufre puis traitement par la soude caustique.

Brun.

Farbw. Griesheim, 111950.

Cl ; — AzO^2 ; AzO^2

sur acide amido α ou β-oxynaphtoïque

puis traitement par la soude caustique.

Brun-rouge.

Chem. Fab. von Heyden, 121687, 8 juin 1901.

CH^3 CH^3 > Az — ; — ; — Az < CH^3 CH^3

(ou tétréthyl)

Fond avec $Na^2S + S$.

Brun.

W. Epstein, 126165, 23 novembre 1901.

On nitre le produit de condensation de

Cl, AzO^2, AzO^2 (benzène) avec AzH^2, AzH, CH = Az (amido-indazol)

et chauffe avec S à 160°

Toluylèneoxamide + 1 molécule m-toluylènediamine + polysulfure alcalin à 300°.
Brun.

Geigy, 125586, 9 novembre 1901.

Métatoluylènediamine + acide thioglycolique ou acide succinique + polysulfure alcalin à 250-300°.
Brun-jaune.

Geigy, 125587, 11 novembre 1901.

M-toluylènédiamine ou p-nitro o-toluidine ou o-nitro-p-toluidine sont fondues avec anhydride phtalique. Puis fusion avec sulfure.
Brun orangé.

Geigy, 126924, 10 décembre 1901.

OH, AzH. CO. CH^3 (benzène) fondu avec Na^2S + S

Brun.

A. Kœtzle, Francfort, 121052, 24 mai 1901.

En chauffant

AzH^2, AzH. CO. CH^3 (benzène) avec CS^2

on obtient thio-urée acétylée de constitution inconnue qui, avec Na^2S + S donne brun coton.

A. Kœtzle, 127466, 20 décembre 1901.

Fusion des phtaléines (phénolphtaléine par exemple) avec Na^2S + S.
Brun-noir.

Société française de couleurs d'aniline, 114268.

Produit résultant de l'action de l'acide nitrique sur la colophane.
Brun-noir.

G. Dreher, Fribourg en Brisgau.

3. Colorants verts, vert-olive, brun-olive

Nitroazimidobenzol + Na^2S + S
Olive.

Actienges. f. Anil. Fab., Berlin, 121463, 7 juin 1901.

Produit de condensation de

Cl, AzO^2, AzO^2 (benzène) avec Az<R R, AzH^2 (benzène) ou ortho ou méta

Fusion avec Na^2S + S.
Vert-olive.

Bayer, 117066, 5 janvier 1901.

Produit de condensation de

Cl, AzO^2, AzO^2 (benzène) avec AzH^2, AzH, CH = Az (amido-indazol)

fondu avec Na^2S + S à 130° donne vert-olive.

AzO^2 — (benzène) — AzH — (benzène, CO. OH) — OH

ou l'amido correspondant fondu avec Na^2S + S.
Vert-olive.

Meister, 109150.

AzO² — ⬡ (AzO²) — AzH — ⬡ (AzH) — Az = Az

fondu avec Na²S + S.
Brun-olive.

Actienges., Berlin, 121156, 24 mai 1901.

OH — ⬡ — AzO² est ajouté à l'état de sel de Na à une solution de S dans NaOH. On monte à 200-240°.
Vert-bleuâtre.

Geigy, 123569, 3 septembre 1901.

d. Colorants bleus

HO — ⬡ — AzH — ⬡ (COOH) — AzH²

Fusion avec Na²S + S. On obtient d'abord un bleu puis en prolongeant la durée, un noir.

Meister, 112399.

AzO² — ⬡ (AzO²) — AzH — ⬡ — OH (ou SO³H ou CO²H)

Na²S + S

La cuite est traitée par l'alcool à l'ébullition ; on filtre, sèche à l'air. On obtient un bleu-indigo.

Actienges. f. Anilin Fab., 109456.

HO — ⬡ (CO²H) — AzH — ⬡ (SO³H) — AzO²

Na²S + S

Bleu.

Meister, 114269.

α_1-α_4-amidonaphtol
α_1-α_4-dioxynaphtaline
α_1-α_4-chloronaphtolsulfo
Azoïques de α_1-α_4-amidonaphtolsulfo
sont fondus avec Na²S + S en présence de zinc ou de combinaison zinciques ; on obtient des bleus. Sans addition de combinaisons zinciques, on obtient des bruns.

Bayer, 116655, 3 décembre 1900.

AzH² — ⬡ (SO³H) — AzH — ⬡ (COOH) — OH

Na²S + S à 120-180°

On obtient un leuco-dérivé qui par oxydation donne un bleu.

Meister, 118440 ; 27 février 1901.

OH — ⬡ — AzH² + AzH² — ⬡ — AzH²

Na²S + S à 160° pendant 3 heures, puis à 180°

Bleu.

Deutsche Vidal Farbstoffactienges., 116337.

AzH² — ⬡ (COOH) — AzH — ⬡ (CO. OH) — OH

Na²S + S

On obtient un leuco-dérivé qui par oxydation donne un bleu.

Meister, 118702 ; 6 mars 1901.

Diamidophénol 1. 2. 4.
Diamidocrésol 1. 3. 4. 6. ; 1. 2. 3. 5.
Diamidorésocine 1. 3. 4. 5.
sont traités en milieu aqueux, à 100°, par l'hyposulfite de Na. Les produits obtenus teignent déjà le coton en bleu pur ; on les chauffe à 200° avec ou sans addition d'un solvant organique : aniline, crésol, phénol.
Bleus.

Deutsche Vidal Farbstoffactienges., 116354, 27 novembre 1900.

4. Colorants violets

Acides sulfoniques ou sulfones du di-o-nitrophénol tels que

AzO² — ⬡ (OH, SO³H) — AzO²   HO — ⬡ (AzO², AzO²) — SO² — ⬡ (AzO², AzO²) — OH

+ Na²S + S.

Violets ou noirs extrêmement solides.

Badische, 114529.

Dinitrochloroxydiphénylamine (113515) voir plus haut, en solution aqueuse, à l'ébullition.
Violet-noir.

Actienges. f. Anil. Fab., 121462, 7 juin 1901.

Naphtazarine + Na^2S + S en présence de $ZnCl^2$: violet rouge. En ajoutant du sel ammoniac à la cuite on obtient un produit plus bleuâtre.

Meister, 119248, 22 mars 1901.

Oxydérivés des azines (ou dérivés alcoylés, alphylés) + Na^2S + S ; colorants violets, violet-rouge.

HO — (noyau) — Az — Az — (noyau) — AzH^2

(Ber. 28. 2975)

CH^3, HO — (noyau) — Az — Az — (noyau) — $Az(CH^3)_2$

Rouge de toluylène chauffé avec H^2O à 140-160°

Cassella 126175, 24 octobre 1901.

La sulfonitroamidodiphénylamine obtenue par l'action du sulfite de Na à haute température sur

AzO^2 — (noyau, AzO^2) — AzH — (noyau) — AzH^2

fondue avec Na^2S + S donne un violet-brun.

Kalle, 125584, 6 novembre 1901.

Dérivé nitrosé ou amidé des acides α_1-α_4-dioxynaphtalinedisulfoniques, ou les azoïques de ces acides sont traités par Na^2S + S en présence de combinaisons zinciques ; on obtient alors des violets. Sans addition de combinaison zincique, on a des bruns.

Bayer 122047, 20 juin 1901.

Nous avons renvoyé le lecteur à cette place pour la description du brevet 122850 que nous avons voulu présenter avec quelque développement, car il contient des données propres à jeter quelque clarté dans ce domaine très obscur des colorants au soufre. D'après ce brevet, lorsqu'on chauffe à 180-190°, le p-amidophénol en présence de soufre et d'un oxy ou d'un amidoazoïque, assez peu de temps pour que H^2S ne se dégage pas et assez longtemps toutefois pour que AzH^3 ait cessé de se dégager, il se forme un leucodérivé qui ne devient colorant que par une action ultérieure du soufre. Ce leucodérivé de formule brute $C^{36}H^{31}Az^5S^7O^6$ se formerait selon l'équation :

$$HC^6H^4\left\langle\begin{matrix}OH\\AzH^2\end{matrix}\right. + 2C^6H^5Az = AzC^6H^4OH + 7S = AzH^3 + 2C^6H^5AzH^2 + C^{36}H^{31}Az^5S^7O^6.$$

On l'isole en épuisant la masse refroidie, par l'acide chlorhydrique dilué bouillant et précipitant par l'acétate ou le carbonate de soude. C'est un précipité blanc verdâtre, soluble dans les alcalis ; ces solutions s'oxydent à l'air en se colorant en gris-bleu. Traité par Zn ou Sn + HCl, ce produit perd S^2 et devient $C^{36}H^{31}Az^5S^5O^6$. Le leucodérivé en S^7 répondrait à la constitution suivante :

(Formule développée : noyaux portant HO, SH, OH liés par Az, AzH ; SH, SH, OH, SH ; HO, HO, AzH, Az, AzH, OH, OH ; SH, AzH, SH, SH ; noyau terminal — SH, OH)

traité par le bichromate de potasse et l'acide chlorhydrique, il donne un noir foncé.

Le para-amidophénol seul, chauffé en présence de soufre donne un leucodérivé différent du précédent et répondant probablement à la formule

oxydé par le bichromate et l'acide chlorhydrique, il donne un violet noir qui pourrait être représenté par le schéma suivant :

La formation des colorants sulfurés pourrait alors s'expliquer assez simplement. L'examen des formules précédentes permet en effet de supposer que la substance mère des représentants de ce groupe est la dioxydiphénylamine, ou dans certain cas, la monoxydiphénylamine sur lesquelles viennent se fixer, dans l'un des noyaux benzoliques, des restes d'amidophénols ou d'amidophénolmercaptans en donnant naissance à des leucodérivés susceptibles, en perdant de l'hydrogène sous l'action du soufre ou des oxydants, de se transformer en colorants. Et, en définitive, on se trouverait en présence d'un mécanisme analogue à celui qui donne lieu à la formation des indulines.

XI. — Colorants divers ou de nature indéterminée

En faisant agir la soude caustique concentrée (15 °/₀ par exemple) sur deux molécules de paranitrotoluène o-sulfo et une molécule d'une diamine à 70-90°, on obtient un produit de condensation diazotable et capable de fournir des azoïques de la forme

$$\begin{array}{l} CH - C^6H^3 \begin{cases} SO^3Na \\ AzO \end{cases} \\ \| \\ CH.\ C^6H^3 - Az = Az.\ P.\ Az = Az.\ R \\ \quad\quad \diagdown SO^3Na \end{array}$$

qui teignent le coton non mordancé (1).

On a obtenu encore des colorants coton par l'action du bisulfite à 180° sur le p-amidophénol ou le 2. 4-diamidophénol (bleu indigo, teint sur bain de sel et de CO^3Na^2) (2) et en faisant agir l'hyposulfite de soude sur la quinone chlorimide, en solution acide (teint le coton en noir) (3).

(1) Geigy, 117729, 9 février, 1901.
(2) Meister, 125668, 9 nov. 1901.
(3) Actienges. f. Anilinfab. 124872, 10 oct. 1901.

Comme colorants dérivés de la naphtaline, nous trouvons d'abord des composés oxycétoniques de la forme

OH OH

— CO. R

obtenus par condensation des acides monocarboxylés gras ou aromatiques avec la $\alpha_1\alpha_4$-dioxynaphtaline (ils teignent l'alumine en jaune, l'oxyde de fer en vert) (1), puis des colorants jaunes préparés en faisant agir l'anhydride phtalique sur

AzH^2 AzH^2 (2)

SO^3H SO^3H

et une naphtazarine sulfonée résultant de l'action du bisulfite de soude sur la dinitronaphtaline $\alpha_1\alpha_3$ et de l'oxydation de la leucosulfonée produite en premier lieu (3).

Comme colorants de nature indéterminée et qui dérivent aussi de la naphtaline, nous trouvons un gris-bleu obtenu par l'action de l'aniline sur le produit intermédiaire de la préparation de la naphtazarine, puis sulfo-conjugaison (4); un gris foncé qu'on obtient en traitant par H^2S, la dinitronaphtaline $\alpha_1\alpha_3$ dissoute dans l'acide sulfurique concentré, puis soumettant le produit formé à l'action du sulfure de sodium avec ou sans addition de chlorure de zinc (5) ; un colorant pour mordants, teignant la laine aluminée en bleu et la laine chromée en vert, et résultant de l'action du sesquioxyde de soufre sur

AzO^2

SO^3H SO^3H

AzO^2

en solution sulfurique à 50° environ (6) ; un colorant noir rougeâtre obtenu en faisant agir sur la β-naphtoquinone l'acide sulfurique à 5 % de SO^3 en présence d'acide borique, à 100° (7).

Enfin, en oxydant les acides amidooxycarboniques : acides amidooxybenzoïque, amidocrésotique, amidooxynaphtoïque, amidosalicylique, etc..., en milieu alcalin ou en milieu acide, on obtient des colorants pour mordants ; l'acide amidosalicylique, par exemple, donne un brun sur laine chromée (8).

(1) M. Lange, 126199, 16 nov. 1901.
(2) F. Pollak, 122854, 19 juillet 1901.
(3) Meister, 116866, 18 décembre 1900.
(4) Badische, 118078, 125574 ; v. aussi 108851.
(5) Meister, 120899, 13 mai 1901.
(6) Bayer, 126198, 23 nov. 1901.
(7) Chem. Fab. von Heyden, 113336.
(8) Chem. Fab. von Heyden, 114271.

VARIA

Théorie nouvelle de la polarisation rotatoire.

Par **M. G. Quesneville.**

Docteur ès sciences, Professeur agrégé à l'Ecole supérieure de Pharmacie,
Directeur du *Moniteur Scientifique*.

[1 vol. in-8° de 112 pages : Prix 3 fr. 50. — Librairie scientifique A. Hermann, 6 et 12, rue de la Sorbonne, Paris].

Voici l'introduction. Elle fera grand plaisir à ceux qui ont créé la stéréochimie, car elle montrera que c'est grâce à eux que les physiciens pourront à l'avenir exposer la véritable théorie de la polarisation rotatoire en prouvant que des forces étrangères à l'élasticité interviennent ici, comme dans la dispersion Newton l'avait déjà admis.

Introduction

La théorie de la polarisation rotatoire a été créée par Fresnel qui, pour l'interpréter, eut cette idée géniale qu'un rayon polarisé rectilignement était remplacé à l'entrée d'un cristal par deux rayons circulaires droit et gauche se propageant avec des vitesses inégales.

Mais comment représenter analytiquement ces rayons circulaires, comment mécaniquement concevoir qu'un mouvement rectiligne puisse devenir curviligne? La théorie nouvelle que nous donnerons aujourd'hui a pour but de montrer que la méthode analytique suivie par Fresnel, puis Mac-Cullagh et tous les auteurs pour représenter les deux rayons circulaires ne satisfaisaient pas aux conditions de l'élasticité optique.

Sur quoi Fresnel s'est-il basé pour représenter analytiquement ses rayons circulaires ? Sur ce fait qu'on connait bien lorsqu'avec une lame 1/4 d'onde on introduit entre deux rayons polarisés *rectilignement*, dans deux plans perpendiculaires, une différence de marche telle qu'à la sortie les *deux rayons* polarisés rectilignement sont représentés par les formules

$$(1) \qquad \begin{cases} \eta = b \cos mt \\ \xi = b \sin mt \end{cases}$$

il est bien clair qu'une molécule du vide soumise *simultanément* à ces deux mouvements vibratoires décrira une courbe qui est un cercle

$$\xi^2 + \eta^2 = b^2.$$

Une molécule du vide à une distance z de la première décrira encore le même cercle, parce qu'à cette distance z l'*onde* produite par le mouvement $\frac{d^2\xi}{dt^2} = F\xi$, et *celle* produite par le mouvement $\frac{d^2\eta}{dt^2} = F\eta$, se sont propagées avec la même vitesse et que l'on a en z :

$$(2) \qquad \begin{cases} \eta' = b \cos (mt - kz) \\ \xi' = b \sin (mt - kz) \end{cases}$$

d'où encore

$$\xi'^2 + \eta'^2 = b^2,$$

de sorte que, grâce à ces *deux rayons* polarisés *rectilignement* et présentant entre eux une différence de phase égale à $\frac{\pi}{2}$, il y a un mouvement circulaire produit à toute distance.

Car il s'agissait de savoir ce que les auteurs n'ont jamais examiné, si le *mouvement circulaire* décrit à la sortie grâce aux relations (1) *se propageait*, ou si c'étaient les ondes polarisées *rectilignement* qui *continuaient à se propager dans le vide* comme dans le cristal, avec cette seule différence que les vitesses de propagation dans le vide étant devenues égales, ces deux ondes conservaient intacte la même différence de phase, et, par suite, pouvaient à chaque instant faire dé-

crire à une molécule d'éther, conformément aux relations (2), un cercle d'un mouvement continu. Cette distinction n'a jamais été faite jusqu'ici.

Les auteurs ont enseigné qur l'on avait *une* seule onde à la sortie du cristal, et que le mouvement décrit étant un cercle, c'était *une* onde *circulaire qui se propageait*, exactement comme les ondes polarisées rectilignement. Or, c'est là une grosse erreur comme nous voulons le montrer. En premier lieu, admettre comme les auteurs, dans le cas d'une seule onde circulaire substituée à deux ondes rectilignes, des cercles décrits totalement une ou plusieurs fois c'était méconnaître les principes mêmes des oscillations. Lorsque l'on représente le mouvement rectiligne d'une molécule d'éther par

$$\varepsilon = b \cos mt,$$

on suppose que cette molécule tirée du repos et transportée en A repasse exactement par le même chemin, arrive en B, après avoir parcouru OB, puis effectue de nouveau le trajet BO. La caractéristique d'une molécule est donc de parcourir le *même trajet* à l'allée et au retour.

Par conséquent, si nous supposons qu'une molécule d'éther se trouve dans un milieu élastique tel que le *premier* chemin parcouru pour aller de A en B, B_1 eût été $ACBB_1$, il est bien clair qu'il reviendra en A en suivant le premier chemin parcouru, c'est-à-dire B_1BCA. En effet, rien ne prouve que la partie ombrée ne présenterait pas un obstacle insurmontable au déplacement de la molécule, tandis que du moment qu'elle a pu suivre le trajet $ACBB_1$, à l'allée, elle peut, *a priori*, parcourir le même trajet au retour. Le principe fondamental des oscillations que tout mouvement pendulaire implique le parcours du même trajet à l'allée et au retour est donc démontré.

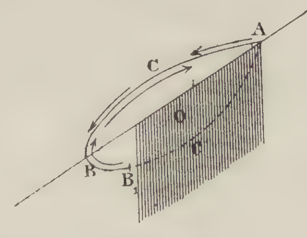


Fig. 1.

Or, c'est ce principe fondamental qui a été complètement méconnu, par tous les auteurs, dans la polarisation rotatoire.

Le principe des oscillations est qu'une molécule, qui, tirée de sa position d'équilibre, a été amenée de O en A est soumise en A, à une force élastique qui tend à ramener cette molécule en O. Dans ce cas seulement il y a une onde engendrée.

De même si on fait parcourir à une molécule une portion de cercle $ACBB_1$, celle-ci sera soumise en B_1 à une force contraire qui tendra à la faire revenir par le même chemin B_1BCA *pour qu'il y ait une onde engendrée* consécutivement à ce déplacement circulaire. Donc en A et B_1 la molécule était soumise à deux forces de directions *contraires*, exactement comme dans le mouvement pendulaire. Il fallait susposer les cercles décrits d'un mouvement oscillatoire et en admettant que la plus grande élongation eût été une demi-circonférence on aurait eu pour ces cercles

$$(3) \qquad \begin{cases} \eta = b \sin u \\ \xi = b \cos u \end{cases} \qquad u = \frac{\varpi}{2} \cos mt,$$

qui auraient donné

$$\xi^2 + \eta^2 = b^2.$$

Entre les formules (1) et (3) pouvait-on hésiter ?

Nullement, si l'on se rappelle les propriétés fondamentales de l'élasticité, qui sont représentées par les relations

$$\frac{d^2\varepsilon}{dt^2} = F\varepsilon, \qquad F = -\frac{4\varpi^2}{l^2} V^2,$$

V étant la vitesse, l la longueur d'onde et F la force élastique.

D'après cette dernière relation si la force élastique F était nulle, il n'y *avait pas d'onde produite* $V = o$, autrement dit pour un mouvement

$$\frac{d^2\varepsilon}{dt^2} = o, \qquad \text{on avait } V = o.$$

D'après cela, que nous donneraient les relations (1) si elles représentaient le véritable mouvement circulaire dans un cristal hémiédrique ? Elles donneraient

$$\frac{d^2s}{dt^2} = o.$$

Il n'y aurait donc pas d'onde produite, $V = o$.

Si, au contraire, on fait appel aux formules (3) on aura

$$\frac{d^2s}{dt^2} = F_1 s,$$

par conséquent, nous aurons une onde produite, consécutive à ce mouvement, de vitesse V donnée par la relation

$$V^2 = -\frac{F_1}{4\varpi^2} l^2.$$

Telle est la grosse erreur commise, dès l'origine, par Fresnel, Mac-Cullagh et tous les auteurs, de ne pas avoir vu que les équations qu'ils avaient données ne pouvaient représenter les mouvements réellement décrits dans un cristal hémiédrique. Que les cercles n'étaient pas tracés d'un mouvement uniforme mais pendulaire. Que celui-ci n'était pas continu mais oscillatoire.

Mais chez les auteurs il semble que le fait de *vérifier des relations analytiques* l'ait toujours emporté sur les notions les mieux établies de l'élasticité optique et des phénomènes physiques.

Ayant à l'entrée

$$y = b \cos 2\varpi \frac{t}{T},$$

on ne pouvait substituer analytiquement deux cercles à ce rayon polarisé rectilignement et satisfaire à *chaque instant* aux relations de l'entrée

$$y' + y'' = y, \qquad x' + x'' = o,$$

qu'à la condition de prendre, comme Fresnel, pour les équations des deux cercles

$$y' = \frac{b}{2} \cos 2\varpi \frac{t}{T}, \qquad y'' = \frac{b}{2} \cos 2\varpi \frac{t}{T},$$

$$x' = \frac{b}{2} \sin 2\varpi \frac{t}{T}, \qquad x'' = -\frac{b}{2} \sin 2\varpi \frac{t}{T}.$$

En vain l'on pouvait faire remarquer que chacun de ces cercles conduisait à

$$\frac{d^2s}{dt^2} = o,$$

qu'il était difficile d'admettre que ni Fresnel, ni Mac-Cullagh ne se fussent aperçus de ce fait. Or, une telle relation prouvait la non-existence d'ondes circulaires, et malgré tout on persistait à admettre les équations de ces cercles parce que seuls ceux-ci vérifiaient à *chaque instant* les relations de l'entrée.

On devait encore faire remarquer, d'après les notions les mieux établies de l'acoustique, que l'on ne pouvait supposer l'amplitude passant de b à $\frac{b}{2}$ sans admettre que le timbre *eût varié*, c'est-à-dire que T fût devenu par exemple $\frac{T}{2}$; rien n'y faisait, on supposait que malgré la variation de l'amplitude, T fut resté invariable, et d'avance on excluait la notion nouvelle de longueurs d'ondes $\frac{\lambda}{m}$, infiniment petites du même ordre de grandeur que les différences de chemin dans la polarisation rotatoire.

En raisonnant avec les cercles de Fresnel, qu'importait de vérifier à *chaque instant* les relations de l'entrée, si les phénomènes de la polarisation rotatoire *ne devaient être examinés* qu'après des épaisseurs traversées $z = \frac{\lambda}{4}, \frac{\lambda}{2}, 3\frac{\lambda}{4}, \lambda, \ldots$ c'est-à-dire à des époques $t = \frac{T}{4}, 2\frac{T}{4}, 3\frac{T}{4}, T, \ldots$

S'il en était ainsi, il n'y avait donc pas de raison de vérifier à *chaque instant* les relations de l'entrée et par suite aux cercles de Fresnel on pouvait substituer les suivants

$$y' = \frac{b}{2} \sin u', \qquad y'' = \frac{b}{2} \sin u',$$

$$x' = \frac{b}{2} \cos u', \qquad x'' = -\frac{b}{2} \cos u',$$

décrits d'un mouvement oscillatoire, si

$$u' = \frac{\varpi}{2} \cos 2\varpi \frac{t}{T},$$

qui *satisfont aux relations de l'entrée pour* $t = o, \frac{T}{4}, \frac{T}{2}, 3\frac{T}{4}, T, \ldots$ *et peuvent engendrer de véritables ondes circulaires.*

Cette notion fondamentale au point de vue théorique ne l'est pas moins au point de vue pratique.

Le fait, en effet, d'avoir admis que les cercles de Fresnel, de Mac-Cullagh et de tous les auteurs étaient décrits avec une vitesse constante

$$\frac{d^2s}{dt^2} = o, \qquad \text{d'où} \qquad \frac{ds}{dt} = \text{const.},$$

devait forcément nous conduire, comme nous le montrons plus loin pour la rotation, à l'expression de Fresnel

$$R = \varpi z \left(\frac{1}{l_2} - \frac{1}{l_1}\right) = \varpi z . \frac{\delta}{l},$$

c'est-à-dire à la raison inverse de la *simple longueur d'onde*, car, comme nous le montrerons δ est nécessairement dans cette théorie une *constante*.

L'hypothèse, au contraire, que le mouvement était pendulaire, que l'on eût pour les deux cercles

$$\frac{d^2s'}{dt^2} = F_1 s', \qquad \frac{d^2s''}{dt^2} = F_2 s'',$$

et que la rotation réelle R était due à l'ensemble de deux phénomènes donnant séparément les rotations R', R'', d'où

$$R = \sqrt{R'R''},$$

conduisait de suite à la raison inverse *du carré de la longueur d'onde*, comme l'expérience l'a montré à Biot. C'est ce que nous verrons bientôt.

Mais pour revenir à ce que nous disions plus haut, bien que dans la formule de Fresnel z parût quelconque, les auteurs *n'ont jamais examiné* les rotations qu'après des épaisseurs correspondant à des *multiples exacts de T.*

Or, comme la théorie oscillatoire que nous exposerons nous prouvera qu'il n'existe pas de rotation au-dessous de certaines épaisseurs *minima*, pour des rotations multiples de ces rotations minima, nous n'avons donc à vérifier les équations de l'entrée qu'à des époques multiples exactes de la durée d'une oscillation.

Sur ce point nous sommes d'accord avec la théorie actuelle, et par suite il était inutile de vérifier à chaque instant les équations de l'entrée.

Au point de vue théorique l'erreur de Fresnel, de Mac-Cullagh et de tous les auteurs était alors manifeste, puisque leurs cercles décrits satisfaisaient à la relation

$$\frac{d^2s}{dt^2} = o,$$

et qu'à un tel mouvement ne répond *aucune onde de propagation* dans un milieu élastique.

Il n'est pas mauvais de relever pareil lapsus chez les créateurs mêmes de l'élasticité optique.

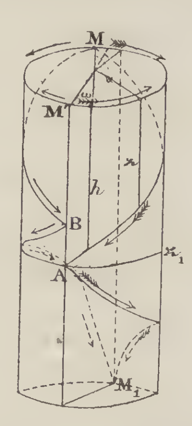
Mais quelle était l'origine de l'erreur commise par Fresnel et qui eut une si grande influence sur ses successeurs?

Fresnel pour transformer un mouvement rectiligne oscillatoire $\eta = \frac{b}{2} \cos mt$ en un mouvement circulaire introduit un *mouvement rectiligne oscillatoire* $\xi = \frac{b}{2} \sin mt$, c'est-à-dire une force *élastique* perpendiculaire. Nous introduisons, au contraire, comme en mécanique *une force* perpendiculaire *constante, agissant toujours dans le même sens*, et qui intervient alors à la manière de la pesanteur sur le pendule.

Dans la méthode de Fresnel, le cercle est décrit d'un mouvement continu (1), dans notre méthode le mouvement circulaire est pendulaire, comme on le voit par les relations (3).

Or, si nous avions le droit d'introduire cette force constante, si l'attraction de la matière pondérable sur l'éther en vibration dans le milieu réfringent permettait de comprendre l'existence d'une telle force nouvelle capable de transformer un mouvement rectiligne en curviligne, l'existence d'un mouvement oscillatoire perpendiculaire ne pouvait s'expliquer. Quelle en était l'origine ? On ne l'indiquait pas, puisque l'attraction n'intervenait pas dans la théorie de Fresnel ou de Mac-Cullagh. Alors on n'était en présence que d'un artifice de calcul, ayant pour effet de transformer un mouvement rectiligne en un mouvement circulaire. Le plus grand inconvénient de ces artifices de calcul, est souvent de tomber à côté. C'est ce que nous venons de voir puisque les cercles ainsi arbitrairement créés ne satisfaisaient pas aux conditions fondamentales de l'élasticité optique, pour engendrer des ondes lumineuses.

Toute notre théorie nouvelle est représentée par les deux figures ci-contre.



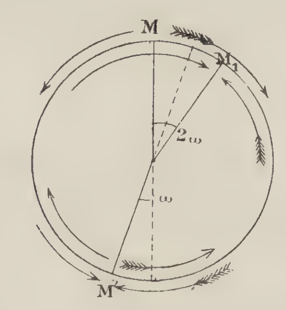


Fig. 1[bis]

Ce qu'il y a de fondamental dans cette théorie, c'est qu'elle nous montre par la première figure :

1° Que ce sont les deux *mêmes* rayons *engendrés* en M qui *se retrouvent* en M_1.

2° Qu'il faut une épaisseur minima traversée pour qu'il puisse y avoir une rotation du plan primitif de polarisation.

Or, dans la théorie actuelle, le mouvement étant continu et non oscillatoire, les deux rayons droit et gauche se propageant avec des vitesses inégales $v_d > v_g$ ne pouvaient se retrouver. Les rayons qui arrivaient à la sortie devaient partir à des intervalles de temps différents donnés par $z\left(\frac{1}{v_g} - \frac{1}{v_d}\right)$, z étant l'épaisseur traversée. Donc, si cette épaisseur était infiniment grande, l'intensité lumineuse de la source avait le temps de varier ; si l'on faisait passer une roue dentée devant le cristal, on pouvait arriver précisément à supprimer le rayon incident engendrant le circulaire droit au moment même où il devrait partir pour aller rejoindre le circulaire gauche antérieurement parti, et par suite à l'obscurité dans un certain azimut succéderait la lumière, avec le temps.

La théorie actuelle *ne tient donc pas debout*, et cependant jusqu'ici, faute d'avoir songé aux mouvements circulaires oscillatoires, on était obligé de s'en contenter.

Une fois mis sur la voie en cherchant à déterminer les épaisseurs minima qui, pour la première fois, nous donnaient l'explication d'une rotation sans dispersion dans les lames minces, sans être réduit comme les auteurs à nous placer obliquement à l'axe pour en chercher l'explication, nous n'avons pas tardé à reconnaître comment jusqu'ici on avait été peu difficile dans l'interprétation des formules. Ainsi l'expression de la rotation est

$$R = \varpi \frac{D - G}{\lambda}.$$

Dans les anneaux colorés, dans la polarisation chromatique, dans les franges d'interférence, dans les différences de chemin à un grand nombre de longueurs d'onde, toutes les discussions des auteurs, roulent comme on sait, sur les expressions suivantes des différences de chemin en fonction de la longueur d'onde

$$O - E = 2k\frac{\lambda}{2}, \qquad O - E = (2k+1)\frac{\lambda}{2}.$$

Si nous remarquons que la différence de phase entre deux rayons polarisés rectilignement qui interfèrent est représentée dans un cristal biréfringent par

$$\varphi' - \varphi = 2\varpi z \left(\frac{1}{v''} - \frac{1}{v'}\right)\frac{1}{T} = 2\varpi \frac{O - E}{\lambda}$$

et que ceux-ci reçus sur un compensateur Babinet, celui-ci permet de déterminer la différence de marche $\frac{O - E}{\lambda}$, par le déplacement de la frange centrale correspondant à une différence de chemin $o - \varepsilon$ due à une différence de vitesse, il est bien clair que lorsqu'on pose

$$O - E = 2k\frac{\lambda}{2} \qquad \text{ou} \qquad E - O = (2k + 1)\frac{\lambda}{2}$$

on n'a en vue que les franges obscures ou brillantes qui se produisent, et que pareil phénomène ne saurait se rencontrer avec les rayons circulaires qui, à la sortie, engendrent un *seul rayon* polarisé rectilignement. C'est précisément pour cela que le compensateur ne peut rien donner et qu'il n'y a aucun déplacement de la frange centrale, pour les rayons circulaires droit et gauche reçus sur un compensateur. Mais il suffit de remarquer que si $\frac{D - G}{\lambda}$ était une quantité constante on aurait parfaitement le droit de chercher à établir une relation entre D — G et λ par analogie avec ce qu'on fait dans le cas de franges d'interférence. Or, nous verrons plus loin que si la rotation était *uniquement due*, comme les auteurs l'ont cru jusqu'ici, à l'inégalité des densités de l'éther sur les deux hélices droite et gauche conduisant à l'inégalité des vitesses de propagation, la rotation du plan primitif de polarisation serait inversement proportionnelle à la *simple longueur d'onde* et non au carré de la longueur d'onde, comme Biot l'a trouvé. Il en résulte donc qu'en admettant qu'une telle rotation pût se rencontrer, due uniquement à l'inégalité des vitesses de propagation, hypothèse actuelle des auteurs, on aurait pour cette rotation, simultanément

$$R = \varpi \frac{D - G}{\lambda} \qquad \text{et} \qquad \frac{D - G}{\lambda} = \text{const.}$$

et que l'étude de cette rotation, qui aurait pu se rencontrer, nous permettrait de conclure de suite comme nous allons le voir à l'existence de longueurs d'onde infiniment plus petites que les longueurs d'onde actuelles. Ayant démontré l'existence de ces nouvelles longueurs d'onde, il n'y avait pas de raison de ne pas admettre qu'elles n'existassent encore quand la rotation était inversement proportionnelle *au carré* de la longueur d'onde.

Si donc nous discutons nos dernières formules, comme les auteurs avaient l'habitude de le faire, nous voyons qu'ayant posé $D - G = k\lambda$, pour $k = 1$

$$D - G = \lambda, \qquad \text{d'où} \qquad R = \varpi.$$

Ainsi donc pour une différence de chemin qui, dans le cas des anneaux colorés, franges d'interférence, etc., était considérée comme très petite, nous aurions une rotation de 180°! quand on admettait que la rotation était en raison inverse de la simple longueur d'onde. Il aurait donc été impossible de discuter les différences de chemin en fonction des longueurs d'onde, comme on l'avait toujours fait dans les autres branches de l'Optique, à moins d'admettre que les longueurs d'onde qui se trouvaient dans cette polarisation rotatoire étaient *infiniment plus petites* que celles des franges d'interférence et que l'on eût, m étant un grand nombre,

$$\lambda = m\lambda^{(m)}, \qquad \lambda' = m\lambda'^{(m)}, \qquad \lambda'' = m\lambda''^{(m)}, \ldots$$

d'où

$$R = \frac{\varpi}{m}\frac{D - G}{\lambda^{(m)}};$$

dans ces conditions on pouvait avoir

$$D - G = k\lambda^{(m)},$$

où D — G et $\lambda^{(m)}$ étaient *du même ordre de grandeur*, comme dans les franges d'interférence O — E et λ sont du même ordre de grandeur.

Et c'est ainsi que rapprochant une fois de plus la lumière du son, nous avons conclu que la tonalité des lumières était limitée, qu'il existait des octaves des longueurs d'onde fondamentales, comme il existe des octaves des sons fondamentaux, et que la notion du timbre devait s'étendre aux couleurs. Poursuivant cette analyse et l'appliquant à l'étude des recherches de Fizeau et Foucault, nous avons conclu que l'on avait encore

$$L = m\lambda, \qquad L' = m\lambda', \ldots . \qquad L'' = m\lambda'',$$

les anneaux colorés de différents ordres dans lesquels le violet précède immédiatement le rouge comme dans les gammes s_1 précède ut_2 et par suite a sensiblement la même longueur d'onde, ce qui explique la photographie des couleurs nous prouvant l'accroissement des longueurs d'onde

avec les différences de chemin, et non comme on l'enseignait la multiplicité de longueurs d'ondes invariables. Cette hypothèse soulevait la même objection que nous avons déjà vue, à savoir que pour de grandes différences de chemin les rayons qui interféraient auraient dû partir à des intervalles de temps considérables et tels que l'intensité de la source lumineuse aurait eu le temps de varier du tout au tout. On faisait donc ainsi disparaître cette objection, en même temps que l'on montrait que les longueurs d'onde étaient susceptibles de devenir du même ordre de grandeur que celles de Hertz, tout en assimilant complètement la gamme chromatique à celle des sons, c'est-à-dire en limitant le nombre des lumières fondamentales, qui ne saurait varier de zéro à l'infini comme les longueurs d'onde.

Un prisme d'un angle déterminé α ne révèle qu'*une* gamme chromatique $\lambda_r^{(\alpha)} \ldots\ldots \lambda_{v_1}^{(\alpha)}$ allant des rayons de Langley aux rayons ultraviolets.

La notion des longueurs d'onde infiniment petites introduite dans la polarisation rotatoire, nous avons pu reprendre cette étude et tout d'abord en suivant la méthode même de Fresnel.

Celui-ci avait admis arbitrairement qu'une *seule* circonférence augmentée ou diminuée d'un angle de rotation 2ω était décrite dans le temps T de l'oscillation du rayon incident, et que l'amplitude était moitié. Nous avons supposé l'amplitude de nos circonférences beaucoup plus petite de manière que m circonférences eussent été décrites et que l'on eût $2\omega = 2m\omega^{(m)}$ dans le même temps T, si bien qu'aux cercles de Fresnel nous avions substitué dans la même théorie les suivants :

$$\eta = \frac{\beta}{2}\cos 2m\varpi\frac{t}{T}, \qquad \eta' = \frac{\beta}{2}\cos 2m\varpi\frac{t}{T},$$

$$\xi = \frac{\beta}{2}\sin 2m\varpi\frac{t}{T}, \qquad \xi' = -\frac{\beta}{2}\sin 2m\varpi\frac{t}{T},$$

ayant à l'entrée $\qquad y = b\cos 2\varpi\frac{t}{T}$ dans le vide.

Nous verrons plus bas comment nous obtenons β en fonction de b comme équation de condition.

En nommant τ le temps de révolution d'une circonférence de rayon $\frac{\beta}{2}$ on avait donc

$$m\tau = T$$

d'où pour les équations de l'entrée

$$\eta = \frac{\beta}{2}\cos 2\varpi\frac{t}{\tau}, \qquad \eta' = \frac{\beta}{2}\cos 2\varpi\frac{t}{\tau},$$

$$\xi = \frac{\beta}{2}\sin 2\varpi\frac{t}{\tau}, \qquad \xi' = -\frac{\beta}{2}\sin 2\varpi\frac{t}{\tau},$$

et à une certaine distance z

$$\eta = \frac{\beta}{2}\cos 2\varpi\left(\frac{t}{\tau} - \frac{z}{v'\tau}\right), \qquad \eta' = \frac{\beta}{2}\cos 2\varpi\left(\frac{t}{\tau} - \frac{z}{v''\tau}\right),$$

$$\xi = \frac{\beta}{2}\sin 2\varpi\left(\frac{t}{\tau} - \frac{z}{v'\tau}\right), \qquad \xi' = -\frac{\beta}{2}\sin 2\varpi\left(\frac{t}{\tau} - \frac{z}{v''\tau}\right),$$

on voit donc que s'introduisaient ainsi naturellement les nouvelles longueurs d'onde infiniment petites

$$\lambda_1^{(m)} = v'\tau = \frac{v'T}{m} = \frac{\lambda_1}{m}, \qquad \lambda_2^{(m)} = v''\tau = \frac{v''T}{m} = \frac{\lambda_2}{m},$$

et que par conséquent, si au lieu d'admettre *a priori* comme Fresnel que l'amplitude de ses cercles était juste moitié de l'amplitude du rayon incident, si comme rationnellement on devait le faire on eût laissé indéterminée $\frac{\beta}{2}$ cette amplitude, le nombre de circonférences décrites dans le temps T était fonction de cette amplitude ; par suite, comme nous venons de le voir, des longueurs d'onde. Mais la valeur de m doit être la même pour toutes les lumières.

Dans la théorie de Fresnel pour retrouver la même rotation, il faut évidemment que deux mobiles parcourant les cercles de rayons $\frac{\alpha}{2}$, $\frac{\beta}{2}$ se retrouvent en M, l'un ayant parcouru un arc $2\varpi + 2\omega$ et l'autre des arcs

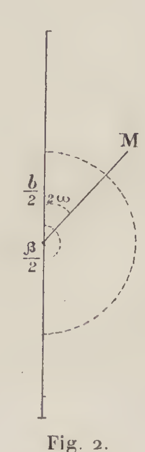


Fig. 2.

$2m\varpi + 2m\omega^{(m)}$ au bout du temps T. Le chemin total parcouru devant être le même, on a

$$\frac{b}{2}\left(2\varpi + 2\omega\right) = \frac{\beta}{2}\left(2m\varpi + 2m\omega^{(m)}\right) = \frac{\beta}{2}\left(2m\varpi + \omega\right),$$

d'où

$$\beta = b\,\frac{2\varpi + 2\omega}{2m\varpi + 2\omega},$$

avec une autre lumière, on aurait

$$\beta' = b'\,\frac{2\varpi + 2\omega'}{2m\varpi + 2\omega'},$$

m devant être le même pour toutes les lumières pour que la tonalité ne soit pas changée. Quant à m, il dépend de la nature du milieu, qui pour des épaisseurs très faibles possède encore une rotation, mais pas de dispersion rotatoire.

Ainsi aux longueurs d'onde des auteurs λ_1, λ_2, *infiniment grandes* dans la polarisation rotatoire par rapport aux différences de chemin D — G *infiniment petits* à cause des vitesses des rayons circulaires droit et gauche à peine différentes les unes des autres, nous avons substitué des longueurs d'onde $\frac{\lambda_1}{m}$, $\frac{\lambda_2}{m}$ qui *sont celles que l'on rencontre réellement ici*. Ce sont les octaves supérieures des longueurs d'onde fondamentales des auteurs. Elles sont parcourues dans des temps $\tau = \frac{T}{m}$ sans qu'il y ait d'autre modification que celle *du timbre* de la lumière, exactement comme dans les sons les plus aigus ut_m, r_m . . . . s_m, on retrouve les notes fondamentales ut_1 r_1 . . . . . s_1. On pouvait le prévoir. Un des points que l'on devait critiquer tout d'abord dans la manière de faire des auteurs, c'est d'avoir posé l'équation de condition

$$y = y' + y''$$

en supposant que l'*amplitude* changeait et que cependant T restait invariable.

Or, si l'on se reporte aux formules générales,

$$y = b\cos 2\varpi\frac{t}{T}, \qquad y = b'\cos 2\varpi\frac{t}{T'}, \qquad y = b''\cos 2\varpi\frac{t}{T''}, \ldots$$

l'amplitude est essentiellement fonction de la durée T d'une oscillation complète. C'est ce que l'on voit nettement, lorsque l'on figure sur un tambour noirci les oscillations de deux diapasons. Du moment que dans *le même temps* l'un devra écrire dix vibrations doubles et l'autre une vibration, il est bien clair que l'*amplitude* du *grand nombre* de vibrations devra être *plus petite* que celle d'une seule vibration. Toutes les figures tracées montrent que l'on a

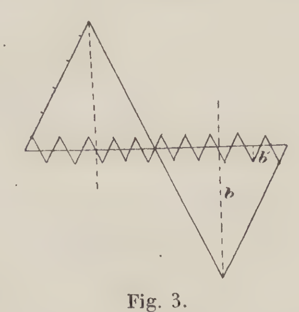


Fig. 3.

La totalité du chemin tracé par les petites vibrations est sensiblement égale au chemin tracé de la grande vibration, et il ne saurait en être autrement.

Si b correspond à $\frac{T}{4}$,

et b' » à $\frac{T'}{4}$,

on voit que si $T' = \frac{T}{10}$, on a sensiblement $b' = \frac{b}{10}$.

Donc lorsque Fresnel et tous les auteurs substituent à

$$y = b\cos 2\varpi\frac{t}{T},$$

deux mouvements d'amplitudes $\frac{b}{2}$, ils devaient en même temps admettre que T devenait $\frac{T}{2}$, c'est-à-dire que l'on obtenait l'octave supérieure. Il aurait suffi de faire cette remarque pour prouver dès l'origine dans la polarisation rotatoire l'existence de lumières dont les longueurs d'onde étaient plus petites que celles du rayon incident. Avoir supposé l'invariabilité de T quand l'amplitude des nouveaux rayons était supposée diminuer de moitié était une grosse erreur que l'on n'aurait jamais commise en acoustique, mais qui s'est perpétuée en optique.

Pour s'exprimer comme on le ferait en acoustique : à un *changement d'amplitude* répondait un changement *de timbre* des lumières. Changement de timbre qui ne modifie ni la nature de la lumière qui, pour la rétine, rouge dans le premier milieu restera rouge dans le second, mais changement de timbre qui nous permet de concevoir que comme en acoustique on ait ici pour une même lumière simple

$$\lambda^{(m)} = \frac{\lambda}{m},$$

et que l'on avait dans les recherches de Fizeau et Foucault.

$$L = m\lambda,$$

m étant un entier.

Ayant établi ce fait pour la première fois, ayant de plus montré que les cercles décrits l'étaient d'un mouvement oscillatoire, nous nous sommes occupé de l'expression de la rotation du plan primitif de polarisation donnée par la formule de Fresnel

$$R = \varpi z \left(\frac{1}{v''} - \frac{1}{v'}\right)\frac{1}{T} = \varpi \frac{D - G}{\lambda}.$$

Mais ici nouvelle objection que les auteurs se sont prudemment abstenus de faire depuis Biot jusqu'à nos jours. Pourquoi n'obtient-on pas de suite $R = \varpi z \frac{B}{\lambda^2}$ que donne l'expérience ?

Ceci nous amène à voir si le calcul de la rotation du plan primitif de la polarisation donné par Fresnel était bien exact, et si l'on devait regarder comme suffisante l'hypothèse par laquelle on arrivait à la rotation du plan primitif de polarisation.

Dans la méthode de Fresnel on partait des deux formules

$$\eta_1 = \frac{b}{2}\cos 2\varpi\left(\frac{t}{T} - \frac{z}{v'T}\right), \qquad \eta'_1 = \frac{b}{2}\cos 2\varpi\left(\frac{t}{T} - \frac{z}{v''T}\right),$$

$$\xi_1 = \frac{b}{2}\sin 2\varpi\left(\frac{t}{T} - \frac{z}{v'T}\right), \qquad \xi'_1 = -\frac{b}{2}\sin 2\varpi\left(\frac{t}{T} - \frac{z}{v''T}\right).$$

Or, dans ces formules v', v'' étaient de véritables vitesses de propagation au sens mécanique du mot.

Il s'en suit que Fresnel ayant établi sa théorie de la réflexion et de la réfraction de la lumière polarisée en admettant comme le rappelle Verdet « que la vitesse de propagation d'un mouvement vibratoire dans un milieu homogène est toujours comme on sait égale à $\sqrt{\frac{e}{d}}$, e représentant l'élasticité du milieu, et d sa densité » (Verdet, *Leçons d'Optique*, t. II, p. 396) on se demande pourquoi Fresnel n'a pas eu recours à la même formule en spécifiant que d' étant la densité sur l'hélice droite, d'' sur l'hélice gauche symétrique, on avait pour les vitesses suivant l'axe principal en prenant pour simplifier égal à 1 le terme proportionnel

$$v' = \sqrt{\frac{e}{d'}}, \qquad v'' = \sqrt{\frac{e}{d''}}.$$

La raison en est bien simple ; les hypothèses de Fresnel donnant

$$R' = \varpi z \left(\frac{1}{v''} - \frac{1}{v'}\right)\frac{1}{T} = \varpi z \left(\frac{1}{l_2} - \frac{1}{l_1}\right),$$

si au lieu de laisser *prudemment* dans le vague les vitesses, v', v'', il eût invoqué la formule exacte des longueurs d'onde, celle qu'il avait admise en 1823, en invoquant la formule « bien connue » de Newton il aurait obtenu

$$R' = \varpi z \frac{1}{\sqrt{e}}\left(\sqrt{d''} - \sqrt{d'}\right)\frac{1}{T},$$

et par conséquent sa théorie conduisait à la raison inverse *de la longueur d'onde*. C'est pour *dissimuler cet insuccès de sa méthode de démonstration* qu'il s'est bien gardé de faire appel à la formule de Newton qu'il ne s'était pas fait scrupule d'invoquer pour la théorie de la réflexion et de la réfraction de la lumière polarisée.

En réalité l'hypothèse de Fresnel précieusement conservée par Mac-Cullagh et tous les auteurs dans leurs ouvrages classiques ne pouvait conduire d'*une façon absolue qu'à la raison inverse de la simple longueur d'onde.*

En effet, nous verrons que si l'inégalité des vitesses de propagation, fonction de l'inégalité des densités de l'éther sur les deux hélices, conduit à une rotation du plan primitif de polarisation, on obtiendrait encore, même en admettant l'égalité des densités de l'éther sur les deux hélices une rotation en tenant compte de la relation qui existe nécessairement suivant les chimistes entre le pouvoir rotatoire et la constitution stéréo-chimique des corps. L'existence de deux tétraèdres symétriques dans le cas du carbone asymétrique a été démontrée d'une façon indubitable. Or, l'attraction newtonienne qu'ils exercent sur la lumière polarisée rectilignement transforme celle-ci en lumière circulaire oscillatoire et produit même en admettant sur les deux hélices droite et gauche la même densité de l'éther une rotation R″ du plan primitif de polarisation.

De sorte que la rotation due et à l'inégalité des densités de l'éther sur les deux hélices et à l'attraction des deux tétraèdres du carbone asymétrique, s'obtiendra d'après la règle de Borda par la formule

$$R = \sqrt{R'R''}.$$

C'est dans ces conditions *seulement* que l'on vérifie la formule expérimentale de Biot, c'est-à-dire que l'on retrouve la raison inverse du *carré* de la longueur d'onde.

Donc du moment que les auteurs n'avaient admis qu'un des deux phénomènes, l'inégalité des vitesses de propagation consécutive à l'inégalité des densités de l'éther ils ne pouvaient arriver qu'à la raison inverse de la *simple* longueur d'onde.

Fresnel s'étant bien gardé, nous venons de voir pourquoi, d'invoquer la formule de Newton qui était la condamnation de sa démonstration, Mac-Cullagh et tous les auteurs adoptant la formule et la démonstration de Fresnel cherchèrent à prouver que $\left(\frac{1}{v''} - \frac{1}{v'}\right)$ était proportionnel à $\frac{1}{\lambda}$. Car il fallait retrouver la formule expérimentale de Biot $R = \varpi z \frac{B}{\lambda^2}$. Mac-Cullagh passe pour avoir fait cette démonstration; nous montrerons qu'il n'en est rien, même avec ses formules et ses raisonnements.

Mais il importe, puisque dans la formule de Fresnel entrent des longueurs d'onde d'éclaircir cette question des longueurs d'onde dans ce cas particulier, ce qui nous permettra en même temps de nous étendre sur cette partie que nous avions abrégée dans notre théorie nouvelle de la dispersion.

Dans un même milieu comme nous l'avons montré, il y a des longueurs d'onde *absolues* comme dans le vide et des longueurs d'onde *relatives* comme dans les milieux réfringents.

Les longueurs d'onde sont absolues comme dans le vide

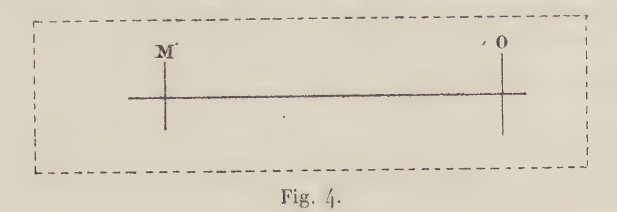


Fig. 4.

quand l'origine du mouvement M et l'observateur O sont *dans le même milieu*, dans ce cas la longueur d'onde λ, est liée à la vitesse v_0 et à la durée T d'une oscillation par la formule

(4) $$\lambda = v_0 T,$$

et la vitesse v_0 est donnée *numériquement* par la formule de Newton (Verdet, *Leç. d'Opt.*, t. II, p. 102)

$$v_0 = \sqrt{\frac{e}{d}},$$

« *e* étant l'élasticité, et *d* la densité de l'éther ». Le mouvement oscillatoire est représenté en un point quelconque du milieu par

$$\frac{d^2\varepsilon}{dt^2} = F\varepsilon,$$

et l'on a

$$\text{en M} \quad \varepsilon = \delta \sin 2\varpi \frac{t}{T}, \qquad \text{en O} \quad \varepsilon = \delta \sin 2\varpi \left(\frac{t}{T} - \frac{x}{\lambda}\right),$$

de plus $$F = -\frac{4\varpi^2}{T^2} = \text{const. de M en O.}$$

Si l'*origine* du mouvement est *dans le milieu pondérable*, on aura comme ci-dessus pour la même lumière (T)

(4′) $$l = v_1 T$$

$$v_1 = \sqrt{\frac{e}{d_1}}, \qquad F = -\frac{4\varpi^2}{T^2} = \text{const. de M en O,}$$

v_1 étant la vitesse dans le milieu réfringent.

Si l'*origine* du mouvement est *dans le vide* et le point O dans le *milieu réfringent* alors comme nous l'avons montré dans notre théorie nouvelle de la dispersion.

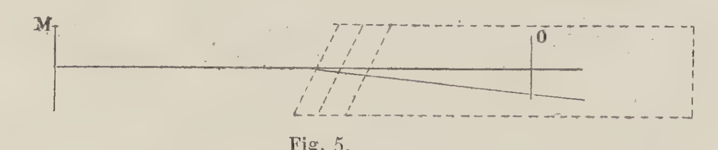


Fig. 5.

la longueur d'onde dans le vide étant toujours λ et régie par la formule (4) celle dans le milieu réfringent devient « Théorie nouvelle de la dispersion, p. 23 » dans la zone d'attraction de Newton, et dans celle-ci seulement

(4bis) $$l_1 = v_1 \left(1 \pm \frac{\theta}{T}\right) T,$$

et F n'est plus constant de M en O, à cause de l'attraction newtonienne. F prend une valeur Φ

$$\Phi = F\left[1 + 3\left(\frac{\theta}{T}\right)^2 + 5\left(\frac{\theta}{T}\right)^4 + \ldots\right],$$

dans la zone d'attraction des deux milieux, mais dans celle-ci seulement. Quand on est sorti de la zone d'attraction, la longueur d'onde du milieu réfringent est de nouveau liée à la vitesse v_1 et à T par la formule habituelle $l = v_1 T$, par suite Φ reprend sa valeur F du vide.

Dans ce milieu réfringent, l donné par (4′) est une longueur d'onde *absolue* connue, puisque v_1 est donné par la formule de Newton, et *complètement indépendante des phénomènes spéciaux qui se produisent à la surface de séparation des deux milieux et dont l'indice est la mesure.*

Au contraire, l_1 est une longueur d'onde *relative liée à celle du vide* où se trouve l'origine du mouvement, par la formule que nous avons directement démontrée dans notre « Théorie nouvelle de la dispersion », p. 59.

(5) $$n = \frac{\lambda}{l_1},$$

n étant l'indice.

Comme nous avons prouvé que dans les milieux réfringents non hémiédriques on avait quand toutes les lumières se propageaient *avec la même vitesse*

$$n = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4} + \ldots$$

il en résulte donc que

$$n = A + \frac{Bn^2}{l_1^2} + \frac{Cn^4}{l_1^4} + \ldots \quad \text{et non} \quad n = A + \frac{Bn^2}{l^2} + \frac{Cn^4}{l^4} + \ldots$$

comme tous les auteurs l'ont écrit.

Donc, ou bien l'origine du mouvement sera dans le milieu réfringent, et alors on invoquera la formule

$$l = \sqrt{\frac{e}{d_1}} \cdot T,$$

ou comme ceci se présente toujours dans les corps réfringents, l'origine du mouvement sera dans le vide et alors c'est la formule

$$l_1 = \sqrt{\frac{e}{d_1}} \left(1 \pm \frac{\theta}{T}\right) T,$$

qu'il faudra invoquer pour obtenir l'indice de réfraction, formule dans laquelle la *vitesse de toutes les lumières simples est constante.*

L'erreur de tous les auteurs est que, n'ayant pas fait cette distinction entre les longueurs d'onde absolues et relatives, voulant que (4) fût la formule générale des longueurs d'onde, même à *l'entrée* des milieux réfringents, pour satisfaire à la formule (5), ils étaient obligés d'admettre dans les indices que $v_1 \left(1 \pm \frac{\theta}{T}\right)$ était une vitesse qu'ils représentaient par v_λ. Alors se trouvant en présence de la formule de Newton

$$v_1 = \sqrt{\frac{e}{d_1}},$$

qui donne l'égalité des vitesses de propagation des lumières simples où « e est l'élasticité, d_1 la densité », ils en étaient réduits ou *à ne plus dire un mot de cette formule*, ou *à faire semblant de confondre l'élasticité e avec la force élastique* $F = -\frac{4\varpi^2}{T^2}$.

Ne connaissant pas cette distinction entre la longueur d'onde absolue et relative, croyant de plus que le rapport des vitesses donnait l'indice, les auteurs n'ont pu admettre que l'on eût

$$(a) \qquad \frac{\lambda}{l} = \frac{\lambda'}{l'} = \frac{\lambda''}{l''} = \ldots\ldots$$

$l, l', l'', \ldots$ étant les longueurs d'onde absolues du milieu pondérable, et $\lambda, \lambda', \lambda'' \ldots$ celles du vide.

Si $l_r, l_j, \ldots l_i$ sont les longueurs d'ondes *relatives* du milieu réfringent *dans la zone d'attraction de Newton*

$$n_r = \frac{\lambda_r}{l_r}, \qquad n_j = \frac{\lambda_j}{l_j}, \qquad n_i = \frac{\lambda_i}{l_i},$$

on voit que

$$(b) \qquad \frac{\lambda_r}{l_r} > \frac{\lambda_j}{l_j} \ldots > \frac{\lambda_i}{l_i},$$

et que les relations (a) et (b) auront lieu *simultanément* en supposant que les *vitesses de propagation soient égales* et données par les formules de Newton

$$v_0 = \sqrt{\frac{e}{d}}, \qquad v_1 = \sqrt{\frac{e}{d_1}},$$

C'est parce que les auteurs, n'ayant pas songé à l'attraction newtonienne, ne pouvaient connaître cette distinction entre les longueurs d'onde absolues et relatives, qu'ils les confondaient et qu'ayant la formule de Cauchy dans laquelle V représentera les vitesses des lumières simples en fonction des longueurs d'onde

$$V^2 = A + \frac{B}{l^2} + \frac{C}{l^4} + \ldots$$

ils ne s'étaient pas aperçus que dans celle-ci, les longueurs d'onde n'étaient qu'*absolues* et ne *pouvaient être relatives*, ils étaient persuadés que cette formule donnait la preuve même de l'inégalité des vitesses de propagation. Et alors ils se contentaient de garder le silence quand on leur demandait de faire concorder cette manière de voir avec la relation de Newton $v_1^2 = \frac{e}{d_1}$.

Il est facile de prouver et d'expliquer tous ces faits.

Si l'on se reporte à la théorie de la dispersion donnée par Cauchy, on voit que l'on part des formules

$$\frac{d^2\eta}{dt^2} = F\eta, \qquad \eta = \delta \sin 2\varpi \left(\frac{t}{T} - \frac{x}{VT}\right),$$

qui conviennent à *un seul milieu*. Comme nous l'avons rappelé plus haut de M à O, la force F est *rigoureusement la même*.

Dans ces conditions, en posant $l = VT$, l est une longueur d'onde *absolue*, puisque M et O sont dans le même milieu. Comme on obtient

$$F = -\frac{4\varpi^2}{T^2},$$

que F est resté rigoureusement constant de M en O, il s'en suit qu'en remplaçant $\frac{1}{T}$ par $\frac{V}{l}$ on aura

$$F = -\frac{4\varpi^2}{l^2} V^2.$$

D'un autre côté, Cauchy est arrivé (Théorie nouvelle de la dispersion, p. 45) à

$$F.\,\eta = -\frac{4\varpi^2}{T^2}\,\eta = 2m\Sigma\mu.\,M\eta\left[\frac{\varpi^2}{T^2V^2}\,\Delta x^2 - \frac{1}{3}\,\frac{\varpi^4}{T^4V^4}\,\Delta x^4 + \ldots\right],$$

par conséquent en substituant à F la valeur ci-dessus, il a obtenu

$$V^2 = A + \frac{B}{V^2T^2} + \frac{C}{V^4T^4} + \ldots\ldots$$

où $VT = l$ sera une longueur d'onde *absolue* tout à fait indépendante de l'indice, par conséquent de celle du vide, et ne dépendant que du *milieu unique* dans lequel on a établi cette formule.

C'est parce que les auteurs ont cru que les longueurs d'onde qui entraient dans cette formule étaient des longueurs d'onde relatives, fonctions de l'indice, c'est-à-dire fonctions de tous les phénomènes qui peuvent se produire à la séparation de deux milieux, qu'ils ont été persuadés avoir par cette formule la preuve de l'inégalité de propagation des lumières simples.

Mais cette idée fausse était tellement ancrée dans les esprits que, reconnaissant finalement depuis notre dernier mémoire que dans la formule

$$(6)\qquad V^2 = A + \frac{B}{l^2} + \frac{C}{l^4} + \ldots\ldots$$

l était une longueur d'onde *absolue*, *indépendante de l'indice*, ils n'en continuaient pas moins à dire ceci : « les longueurs d'onde absolues ayant des valeurs inégales, les vitesses sont donc nécessairement inégales ». Ils montraient ainsi qu'ils oublaient que lorsque l'on parle d'une vitesse on sous-entend la valeur *numérique* de celle-ci. L'expression $\sqrt{\frac{e}{d}}$ est la valeur *numérique* de la vitesse de Newton. Et si au lieu de supposer comme Cauchy que l'on ait pour les longueurs d'onde

$$l = VT, \qquad l' = V'T', \qquad l'' = V''T'', \ldots.$$

on eut admis

$$l = VT', \qquad l' = VT', \qquad l'' = VT'',$$

on serait tombé sur la même formule (6). C'est même ce qui embarrassa si fort Cauchy et l'amena à supposer que pour le vide on eût $B = 0$, $C = 0$.

On voit donc que Cauchy, comme tous les auteurs d'aujourd'hui, était persuadé que cette formule donnait la preuve de l'inégalité de propagation des lumières simples. Il est vrai que Cauchy n'ayant pas fait de distinction entre les longueurs d'onde absolues et relatives, avait dans ses formules substitué à l l'expression $\frac{\lambda}{n}$ qui ne convient qu'aux longueurs d'onde relatives.

Puisqu'en supposant que les vitesses de propagation fussent égales, on arrivait à la même formule (6), on devait donc tout d'abord conclure que cette formule ne pouvait *par elle-même* rien apprendre sur cette égalité ou inégalité.

Pour juger que deux vitesses sont inégales, il faut, ce que l'on paraît généralement oublier, commencer par en déterminer la valeur numérique.

C'est parce que dans la comparaison de deux vitesses il ne peut être question que des valeurs *numériques* de celles-ci, que voulant comparer les vitesses de Cauchy à celles de Newton nous avions dit dans notre « Théorie nouvelle de la dispersion » qu'il fallait diviser les dernières par T. Si V_1 est la valeur numérique de la vitesse de Cauchy correspondant à $T = 1$, savoir à un temps $\frac{1''}{N}$ puisque $NT = 1''$, v_1 la valeur numérique de la vitesse mécanique correspondant à $1''$, on a les figures suivantes

Fig. 6.

on a donc $$NV_1 = v_1,$$

d'où $$\frac{V_1}{T} = v_1.$$

Ainsi pour juger entre elles les valeurs numériques des vitesses d'élasticité telles que la donnait la formule de Cauchy, il fallait commencer par en diviser les valeurs par T, T', T''. Chacune, en effet, représentait l'espace parcouru pendant l'unité de temps d'*une oscillation* différente pour les diverses lumières.

D'après cela, les longueurs d'ondes absolues l, l', l'', étant décrites dans des temps T, T', T'', . , on les ramènera à des espaces e, e', e'', . . parcourus en 1'', en posant $\frac{T}{l} = \frac{1''}{e}$, $\frac{T'}{l'} = \frac{1''}{e'}$, . . . si les vitesses sont supposées inégales,
d'où

$$V^2 = A + \frac{B}{e^2T^2} + \frac{C}{e^4T^4} + \ldots\ldots$$

par suite si l'on admettait que, e, e', e'' fussent inégaux, on aurait

$$V_1^2 = (A + B' + C' \ldots) \text{ pour } T = 1,$$

$$V_1'^2 = (A + B'' + C'' + \ldots) \text{ pour } T' = 1.$$

Ainsi les valeurs numériques seraient *inégales* avec les diverses lumières dans le cas seulement où les *vitesses de propagation seraient inégales*. Mais, bien entendu, il aurait fallu prendre $T = T' = T'' = 1$. Dans le cas, au contraire, où les vitesses sont exprimées en fonction de la durée des oscillations, comme le sont les vitesses d'élasticité, on aura, sachant que $NT = 1$

$$(6^{bis}) \qquad V^2 = A + N^2 . B + N^4 . C + \ldots$$

pour l'expression générale d'une vitesse d'élasticité quand les vitesses de propagation seront égales, $e = e', e'', \ldots$
de sorte que l'on aurait

$$V_N^2 \gtrless V_{N'}^2 \gtrless V_{N''}^2,$$

même quand les vitesses de propagation étaient égales, savoir

$$\frac{V_N}{T} = \frac{V_{N'}}{T'} = \frac{V_{N''}}{T''} = v_1.$$

La formule générale de l'élasticité ne pouvait donc rien apprendre sur l'égalité ou l'inégalité des vitesses de propagation des lumières simples, puisqu'il aurait fallu observer directement des vitesses de propagation comme MM. Forbes et Young l'ont fait. Et qu'on n'a rien pu tirer de leurs expériences. On ne pouvait donc savoir si dans la formule (6bis) les coefficients A, B, C, . . . étaient ou non constants pour toutes les lumières. La constance de ces coefficients entraînait l'égalité des vitesses de propagation.

L'erreur commise par tous les auteurs est, qu'étant arrivé à la formule dont ils oubliaient la démonstration

$$(6) \qquad V^2 = A + \frac{B}{l^2} + \frac{C}{l^4} + \ldots$$

ils ont cru que dans cette formule la longueur d'onde *absolue* était relative, et par suite, qu'ils pouvaient légitimement remplacer $\frac{1}{l}$ par $\frac{n}{\lambda}$. C'est une première erreur, puisque l'on peut avoir pour toutes les lumières $\frac{\lambda}{l} = \frac{\lambda'}{l'} = \frac{\lambda''}{l''} = \ldots$ même en ayant $\frac{\lambda_r}{l_r} > \frac{\lambda_j}{l_j} > \ldots > \frac{\lambda_i}{l_i}$ quand les vitesses sont égales.

Mais l'égalité (6) ci-dessus ne pouvait plus être établie, attendu qu'il a fallu admettre la constance absolue de F de la source à la molécule en vibration dans le milieu réfringent. Or, la source étant dans le vide, on a F = const. dans celui-ci et F = const. dans le milieu réfringent, mais on a $\Phi = F\left[1 + 3\left(\frac{\theta}{T}\right)^2 + 5\left(\frac{\theta}{T}\right)^4 + \ldots\right]$ *dans la zone de séparation des deux milieux.*

La formule générale de l'élasticité n'avait donc établi de relation qu'entre la vitesse et les longueurs d'onde *absolues* d'un milieu. Or, les expériences de MM. Forbes et Young n'ayant rien donné, on ne pouvait pas savoir si les relations

$$\frac{l}{T} = \frac{l'}{T'} = \frac{l''}{T''} = \ldots$$

se vérifiaient ou ne se vérifiaient pas. D'après l'absence de dispersion dans le vide et la formule de Newton, il y avait tout lieu d'admettre qu'elles se vérifiaient dans les milieux pondérables comme dans le vide.

Mais il résultait de cette analyse que l'on commettait une *grosse erreur* en croyant tirer de la formule (6bis) de l'élasticité une vitesse de propagation nécessairement en contradiction avec celle de Newton et Laplace. Cette erreur fut commise par Cauchy et tous les auteurs qui substituaient dans la formule générale des longueurs d'onde *relatives* aux longueurs d'onde *absolues*, les seules qui entrent légitimement dans cette formule.

Cette erreur fut aussi commise tout au long par Mac-Cullagh dans sa théorie de la polarisation rotatoire. Fresnel l'avait évitée avec soin en n'invoquant ni la formule de Newton, ni une

formule analogue à celle dans laquelle Cauchy avait introduit les indices. Fresnel avait laissé prudemment indéterminées les vitesses de ses deux rayons.

Si l'on voulait admettre une circonstance atténuante à l'erreur commise par tous les auteurs d'avoir introduit les indices dans la formule des vitesses de l'élasticité, on pouvait invoquer ce fait que la lumière passait d'un milieu isotrope dans un milieu isotrope, et du moment que l'on oubliait l'attraction newtonienne, la constance de F était certaine même au moment du changement de milieu. Au contraire, dans la polarisation rotatoire la lumière prend son origine dans un milieu non hémiédrique et pénètre dans un milieu hémiédrique. Et cependant on admettait encore cette constance qui résultait des hypothèses faites sur les vitesses et les longueurs d'onde. Nous verrons plus loin ce que nous en concluons pour la nature des vitesses.

Mais c'est surtout dans la polarisation rotatoire que s'introduit la distinction à faire entre les deux longueurs d'onde, et qu'on vérifie d'une façon remarquable la formule (4bis).

Ici l'origine du mouvement a lieu dans un milieu *non hémiédrique*, et la polarisation rotatoire dans un milieu *hémiédrique*.

Nous montrerons que les *longueurs d'onde sont liées au pouvoir rotatoire*, et que l'on a pour les longueurs d'onde des rayons droit et gauche

$$(7) \qquad l_1^{(m)} = v_d\left(1 + \frac{\omega^{(m)}}{\varpi}\right)\tau, \qquad l_2^{(m)} = v_g\left(1 - \frac{\omega^{(m)}}{\varpi}\right)\tau,$$

v_d, v_g satisfaisant à la formule ordinaire de Newton

$$v_d = \sqrt{\frac{e}{d'}}, \qquad v_g = \sqrt{\frac{e}{d''}},$$

c'est-à-dire étant constantes pour toutes les lumières, $\omega^{(m)}$ étant la rotation élémentaire pour chaque lumière.

Ces formules viennent confirmer de la façon la plus remarquable tout ce que nous avons dit dans notre « Théorie nouvelle de la polarisation rotatoire » sur la non constance de F et par suite de τ *au moment même* du changement de milieu, alors que la constance de F et τ fut jusqu'ici un article de foi pour tous les physiciens. Impossible ici de soutenir que $\left(1 \pm \frac{\omega^{(m)}}{\varpi}\right)$ donnent aux vitesses v_d, v_g des valeurs différentes pour les diverses lumières. En effet $\frac{\omega^{(m)}}{\varpi}$ est proportionnel à $\frac{1}{\lambda^2}$, $\omega^{(m)}$ est une rotation du plan primitif de polarisation. Or, celle-ci *dépend*, est *fonction* en particulier de l'*inégalité* des *vitesses de propagation*. Donc elle ne peut modifier les vitesses, puisque c'étaient les vitesses qui intervenaient pour donner à $\omega^{(m)}$ et par suite à $\left(1 \pm \frac{\omega^{(m)}}{\varpi}\right)$ en particulier ces valeurs. Donc, ce coefficient *ne pouvait modifier que les valeurs de* τ.

La seule différence qui existe entre ces longueurs d'onde relatives et celles de la dispersion ordinaire dans les milieux réfringents

$$l_1 = v_1\left(1 \pm \frac{\theta}{T}\right)T,$$

est la suivante.

Dans les milieux réfringents, c'est uniquement dans la zone d'attraction de Newton que l_1 a la valeur ci-dessus. Dès que la réfraction s'est produite suivant la formule $n = \frac{\lambda}{l_1}$, et que le rayon est sorti de la zone d'attraction, il reprend la longueur d'onde absolue l liée à la vitesse et à T par la formule habituelle $l = v_1 T$.

Au contraire, dans les milieux qui possèdent le pouvoir rotatoire c'est *dans toute l'épaisseur*, du moins tant que les deux rayons peuvent être considérés comme superposés, que les longueurs d'onde $l_1^{(m)}$, $l_2^{(m)}$ sont représentées par les formules (7). Et ceci se comprend facilement. Les coefficients $\left(1 \pm \frac{\omega^{(m)}}{\varpi}\right)$ ont été introduits par l'attraction des deux tétraèdres. Or, ceux-ci existant dans toute l'épaisseur, ces coefficients doivent donc persister, et par suite *dans toute l'épaisseur* :

$$\tau_1, \qquad \tau_2,$$

représentent les durées des oscillations qui étaient τ à l'entrée. Dans la dispersion ordinaire, les coefficients $\left(1 \pm \frac{\theta}{T}\right)$ sont dûs à l'attraction *dans la zone de Newton*. Donc, dès que l'on n'est

plus dans cette zone, ces coefficients s'annulent. Par suite, la valeur de T de l'entrée qui était (Théorie nouvelle de la dispersion, p. 23)

$$T_1 = T\left(1 \pm \frac{\theta}{T}\right) = T \pm \frac{1}{\lambda}\sqrt{\frac{v_1}{v_0}}\,C,$$

dans la zone d'attraction, redevient T à partir d'une certaine profondeur.

Ainsi les phénomènes qui interviennent quand la lumière passe d'*un milieu dans un autre*, se trouvent dans l'expression de la longueur d'onde *relative*. L'attraction newtonienne pour la réfraction, la polarisation rotatoire ici introduisaient dans l'expression des *longueurs d'onde relatives* des coefficients $\left(1 \pm \frac{\theta}{T}\right)$, $\left(1 \pm \frac{\omega^{(m)}}{\varpi}\right)$ que les auteurs n'avaient même pas soupçonnés et qu'ils faisaient disparaître en les englobant dans des prétendues vitesses de propagation et écrivant

$$v\left(1 \pm \frac{\theta}{T}\right) = v_\lambda,$$

$$v_d\left(1 + \frac{\omega^{(m)}}{\varpi}\right) = v'_{\lambda_1}, \qquad v_g\left(1 - \frac{\omega^{(m)}}{\varpi}\right) = v'_{\lambda_2}.$$

Bien entendu, ils *ne faisaient plus alors la moindre allusion à ta formule de Newton* qu'ils passaient complètement sous silence.

Ainsi donc nous avons fait cette distinction entre les longueurs d'onde *absolues* des milieux et les longueurs d'onde *relatives* que nous résumons ainsi.

L'onde prend-elle naissance dans un milieu isotrope, la longueur d'onde absolue dans celui-ci est donnée, comme Fresnel l'admet en 1823, dans son mémoire sur la réflexion et la réfraction de lumière polarisée par la formule

$$l = \sqrt{\frac{e}{d_1}}\,.\,T,$$

qu'il s'agisse du vide ou d'un milieu pondérable.

Le rayon vient-il du vide et se réfracte-t-il ? La longueur d'onde relative qui permettra de calculer l'indice est exprimée dans la zone d'attraction par

$$l_1 = \sqrt{\frac{e}{d_1}}\left(1 \pm \frac{\theta}{T}\right).\,T.$$

et ne reprend l'expression de la longueur d'onde absolue $l = \sqrt{\frac{e}{d_1}}\,.\,T$ qu'à une certaine distance de la séparation des deux milieux.

Le milieu est-il hémiédrique. Si c'est un rayon circulaire droit qui a pris naissance dans le vide et a normalement pénétré dans le premier, les longueurs d'onde seront les suivantes :

♂ dans le vide $\lambda = \sqrt{\frac{e}{d}}\,.\,T.$

♂ dans le cristal $l' = \sqrt{\frac{e}{d'}}\,.\,T.$

Si c'est un circulaire gauche, on aura

↖o dans le vide $\lambda = \sqrt{\frac{e}{d}}\,.\,T.$

↖o dans le cristal $l'' = \sqrt{\frac{e}{d''}}\,.\,T.$

Si c'est un rayon polarisé rectilignement qui s'est formé dans le vide

$$\lambda = \sqrt{\frac{e}{d}}\,.\,T,$$

il a donné naissance à deux rayons circulaires droit et gauche dont les longueurs d'onde sont non seulement à l'entrée, mais dans toute l'épaisseur du cristal

$$l_1^{(m)} = \sqrt{\frac{e}{d'}}\left(1 + \frac{\omega^{(m)}}{\varpi}\right)\tau, \qquad l_2^{(m)} = \sqrt{\frac{e}{d''}}\left(1 - \frac{\omega^{(m)}}{\varpi}\right)\tau.$$

Ayant montré que dans toute l'épaisseur du milieu, les longueurs d'onde s'écrivaient

$$l_1^{(m)} = v_d\tau_1, \qquad l_2^{(m)} = v_g\tau_2,$$

d'où

$$l_1 = v_d T_1, \qquad l_2 = v_g T_2,$$

nous pouvons appliquer les formules de l'élasticité et conclure que les forces élastiques sont

$$(8)\qquad F_1 = -\frac{4\varpi^2}{\tau_1^2} = -\frac{4m^2\varpi^2}{T_1^2}, \qquad F_2 = -\frac{4\varpi^2}{\tau_2^2} = -\frac{4m^2\varpi^2}{T_2^2}.$$

Nous voyons que la polarisation rotatoire nous montrait l'impossibilité de la constance de F quand la lumière changeait de milieu. Or, dans la réfraction la constance de F avait été autrefois considérée comme un article de foi. Nous avons les premiers montré dans notre « Théorie nouvelle de la dispersion » qu'il n'en était rien, et que l'attraction newtonienne modifiait la valeur de F dans le voisinage immédiat du corps réfringent. Comme F était lié à T par la relation $F = -\frac{4\varpi^2}{T^2}$, c'est donc T lui-même dont la valeur se modifiait passagèrement dans la zone d'attraction de Newton.

Dans la polarisation rotatoire nous avons montré que c'était du tout au tout que la valeur de T se modifiait, attendu que pour la lumière comme pour le son, il y avait de véritables harmoniques et qu'aux longueurs d'onde l_1, l_2 des rayons circulaires droit et gauche des auteurs, on devait substituer des longueurs d'onde infiniment plus petites $\frac{l_1}{m}$, $\frac{l_2}{m}$. Mais laissant de côté ces nouvelles longueurs d'onde et ne considérant que les anciennes, on voit que l'on ne pouvait admettre comme les auteurs, que l'on eût

$$(9)\qquad \frac{v_d}{l_1} = \frac{v_g}{l_2},$$

et que les formules (8) montraient que F ne saurait être constant.

Mais les valeurs des forces élastiques F_1, F_2 ainsi déterminées nous permettaient de conclure que la force élastique constante des auteurs n'avait jamais pu s'appliquer à des vitesses d'*ondes* circulaires.

En effet, ayant avec Fresnel et Mac-Cullagh

$$\frac{d^2s'}{dt^2} = o, \qquad \frac{d^2s''}{dt^2} = o.$$

nous en concluons d'après la formule fondamentale de l'élasticité, que les vitesses tirées des formules de Mac-Cullagh n'*avaient jamais été les vitesses* d'ONDES CIRCULAIRES.

Elles représentaient comme dans *la double réfraction* les vitesses de rayons ordinaires et extraordinaires, polarisés *rectilignement*, que Mac-Cullagh par les équations de conditions avait assujettis à présenter entre eux une différence de phase égale à $\frac{\varpi}{2}$.

Le milieu biréfringent artificiel engendrait dans ces conditions deux paires de rayons polarisés *rectilignement*, dont on déterminait les vitesses de propagation, mais jamais celles-ci n'avaient été les vitesses de deux ondes circulaires droite et gauche. Nous prouverons du reste que c'était grâce à un *subterfuge* que Mac-Cullagh avait conclu que la différence des indices de ces deux paires de rayons était égale à $\frac{B}{\lambda}$,

$$n'' - n' = \frac{B}{\lambda}.$$

Nous montrerons que Mac-Cullagh obtenait réellement avec ses formules

$$n'' - n' = \frac{2B}{\sqrt{b^2\lambda^2 - 2\varpi cn\lambda}}.$$

Le subterfuge consistait à avoir supposé $n = o$ comme première approximation, alors que la *seule première approximation possible* était

$$n' = n'' = n.$$

On voit ce qu'il y avait au fond de la théorie actuelle de la polarisation rotatoire. Etant donné qu'un simple rayon polarisé rectilignement obéit à la relation

$$\frac{d^2\varepsilon}{dt^2} = F\varepsilon,$$

comme Fresnel puis Mac-Cullagh avaient admis contre *toute raison* que leurs cercles étaient décrits d'un *mouvement uniforme*

$$\frac{d^2s}{dt^2} = o,$$

au lieu d'admettre *a priori* par analogie avec les relations de l'élasticité que l'on eût

$$\frac{d^2s}{dt^2} = Fs,$$

ce qui leur aurait fait penser à une force étrangère comme l'attraction à distance, ils arrivaient forcément à la raison inverse de la *simple* longueur d'onde pour la rotation. Afin de dissimuler ce résultat, Fresnel faisait le silence sur l'expression des vitesses d'après la formule de Newton. Quant à Mac-Cullagh, il employait le subterfuge que nous venons d'indiquer pour prouver que la démonstration de Fresnel conduisant à

$$R = \varpi z \frac{n'' - n'}{\lambda},$$

$n'' - n'$ était de la forme $\frac{B}{\lambda}$, après avoir en outre admis, ce qui était absolument inexact, qu'avec les vitesses établies pour un seul milieu hémiédrique on pouvait passer aux indices qui supposent deux milieux.

Il ne restait donc rien des théories de Fresnel et de Mac-Cullagh que cette constatation. Au lieu de s'inquiéter de ce qu'étaient les forces qui transformaient un mouvement polarisé rectilignement en mouvements circulaires, ils ne voyaient dans le problème à résoudre, comme Mac-Cullagh, que des équations différentielles à poser de manière à obtenir deux cercles. Ceux-ci étaient-ils décrits de façon à satisfaire aux conditions de l'élasticité, on ne s'en inquiétait pas.

Or, que faisaient Fresnel et Mac-Cullagh, lorsqu'ayant à l'entrée du cristal un mouvement $y = b \cos 2\varpi \frac{t}{T} = \frac{b}{2} \cos 2\varpi \frac{t}{T} + \frac{b}{2} \cos 2\varpi \frac{t}{T}$, ils introduisaient deux mouvements oscillatoires égaux et contraires

$$x' = \frac{b}{2} \sin 2\varpi \frac{t}{T}, \qquad x'' = -\frac{b}{2} \sin 2\varpi \frac{t}{T}.$$

Ils supposaient en réalité que deux nouvelles forces *élastiques* égales et contraires sollicitaient les molécules vibrantes dans le nouveau milieu.

Or, si l'on se reporte à tout ce que l'on sait aujourd'hui sur la théorie du carbone asymétrique, on voit qu'il existe une relation immédiate entre la *constitution chimique d'un corps* et *son pouvoir rotatoire.*

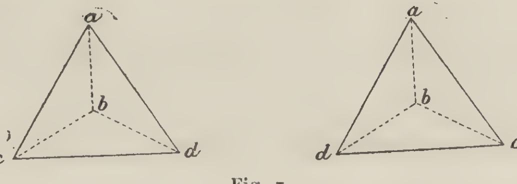


Fig. 7.

Du moment que les théories chimiques nous conduisent à la constitution ci-contre (*fig.* 7) d'un corps qui possède le pouvoir rotatoire, il est impossible de ne pas admettre que chaque tétraèdre ne donne pas une *force resultante étrangère à l'élasticité constante* et *de même direction* qui intervient pour transformer en mouvement circulaire un mouvement polarisé rectilignement.

Or, cette force résultante *nécessairement de même direction* dans chaque plan de polarisation est en contradiction absolue avec la force élastique correspondant à un mouvement additionnel oscillatoire $x' = \frac{b}{2} \sin 2\varpi \frac{t}{T}$, la force élastique correspondante étant représentée par la figure ci- contre

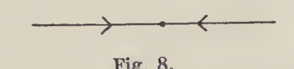


Fig. 8.

pendant une oscillation double.

Ainsi comme nous l'avions déjà fait pour expliquer la réfraction dans la théorie des ondulations, en introduisant l'attraction newtonienne, ici encore c'était une *véritable attraction dans des directions fixes et déterminées dans tout plan passant par l'axe principal, due, aux deux tétraèdres,* ou dans le cas du quartz à *des zônes concentriques de matière pondérable* dans un plan perpendiculaire au rayon incident, qui devait intervenir pour transformer de la lumière rectiligne en lumière circulaire.

La molécule qui décrivait un cercle était soumise quand on avait fait

$$y = y' + y'',$$

et

$$y' = \frac{\beta}{2} \cos 2\varpi \frac{t}{\tau}, \qquad y'' = \frac{\beta}{2} \cos 2\varpi \frac{t}{\tau}.$$

1° à une force ÉLASTIQUE Fy' qui, si elle était seule, ferait mouvoir la molécule d'après la formule

$$\frac{d^2y'}{dt^2} = Fy'$$

2° à une force d'ATTRACTION g, celle d'un des tétraèdres ou d'une demie zône concentrique qui, si elle était seule, ferait mouvoir la molécule d'après la relation

$$\frac{d^2x'}{dt^2} = g.$$

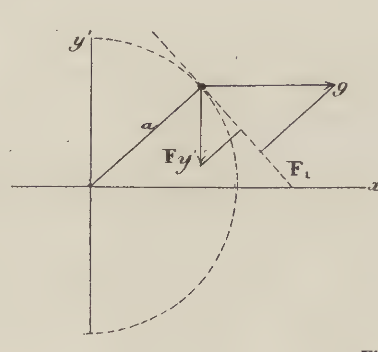


Fig. 9.

C'est sous l'influence de ces deux forces bien différentes que la molécule décrit un arc de cercle d'un mouvement nécessairement *oscillatoire*, puisque l'attraction due à un des tétraèdres ou à une demi-zône concentrique dans le cas du quartz a nécessairement une même direction résultante et l'on a

$$\frac{d^2s'}{dt^2} = F_1 s',$$

sachant que

$$F_1 = Fy' \sin\frac{s'}{a} + g \cos\frac{s'}{a}.$$

Dans la théorie actuelle, celle de Fresnel, de Mac-Cullagh, et de tous les auteurs, on admettait que les équations

$$\frac{d^2y'}{dt^2} = Fy', \qquad \frac{d^2x'}{dt^2} = Fx',$$

régissaient le mouvement de la molécule, sans s'être jamais inquiété d'expliquer d'*où venait cette force élastique* Fx' parallèle à l'axe des x'.

Par conséquent notre théorie était bien justifiée, tandis que celles de Fresnel et de Mac-Cullagh n'avaient aucun sens dans l'hypothèse du carbone asymétrique.

En outre, nous satisfaisions aux conditions de l'élasticité puisque les deux cercles décrits d'un mouvement oscillatoire étant représentés par les relations

$$\frac{d^2s'}{dt^2} = F_1 s', \qquad \frac{d^2s''}{dt^2} = F_2 s'',$$

nous avions deux *ondes circulaires* dont les vitesses de propagation étaient liées aux forces F_1, F_2 par les formules habituelles, mais dans lesquelles existait une fonction des forces g étrangère à l'élasticité, que l'on ne rencontrait pas dans les formules de Mac-Cullagh ; on concevait en même temps qu'il pouvait exister une relation entre le pouvoir rotatoire et la fonction de forces, c'est-à-dire la constitution des corps, ce qu'il était impossible de prévoir dans la théorie actuelle. Celle-ci ne concevait d'inégalité de vitesse que consécutivement à un état cristallin particulier, modification des corps qui possèdent la double réfraction, et que Mac-Cullagh avait représenté par les formules

$$\frac{d^2\xi}{dt^2} = b^2\frac{d^2\xi}{dz^2} + c\frac{d^3\eta}{dz^3},$$

$$\frac{d^2\eta}{dt^2} = b^2\frac{d^2\eta}{dz^2} - c\frac{d^3\xi}{dz^3}.$$

Dans ces formules on ne rencontrait que des *forces élastiques*, et l'on commettait la même erreur que dans la dispersion ordinaire où l'on n'avait pas vu que c'était uniquement à l'attraction dans la zone de séparation des deux milieux que l'on devait attribuer la réfraction, comme Newton l'avait autrefois admis.

Or, pour les liquides qui possèdent le pouvoir rotatoire, il devenait *à priori* difficile de les représenter comme une modification des corps cristallins biréfringents, surtout étant donné qu'en prenant l'état cristallin le liquide perdra, en général, son pouvoir rotatoire et réciproquement, donc invoquer les formules de la double réfraction en les modifiant pour obtenir des cercles était inadmissible.

En second lieu, pour ceux qui doivent leur pouvoir rotatoire à la constitution moléculaire des atomes, il devenait *impossible* de ne pas faire intervenir *des fonctions des forces g* ÉTRANGÈRES A L'ÉLASTICITÉ dès la surface de séparation des deux milieux. Or, ces fonctions des forces étrangères à l'élasticité n'existent pas dans les formules de Mac-Cullagh ; celles-ci doivent donc être regardées, ce qu'elles sont réellement, comme une modification artificielle des corps biréfringents, telle que deux rayons polarisés *rectilignement* dans deux plans perpendiculaires se propagent avec la même vitesse, ayant une différence de phase égale à $\frac{\varpi}{2}$.

Mais dans aucun cas elle ne représentait des *ondes* circulaires et, par suite, la véritable théorie de la polarisation rotatoire.

Et alors une fois de plus en terminant, nous constatons le bien fondé des résistances de Biot et Poisson qui, croyant avec raison que l'attraction à distance devait intervenir dans l'interprétation d'un grand nombre de phénomènes lumineux, ne pouvaient admettre que l'on n'en tenait aucun compte dans les explications que la théorie des ondulations introduisait.

Pour les créateurs de cette théorie il n'y avait plus dans un milieu élastique, l'éther, que des *forces élastiques* sous l'influence desquelles les molécules vibraient d'après les relations simultanées

$$\frac{d^2\varepsilon}{dt^2} = F\varepsilon, \qquad \varepsilon = \delta \sin 2\varpi\left(\frac{t}{T} - \frac{x}{l}\right).$$

Briot, dans son « Essai sur la théorie mathématique de la lumière » avait bien introduit l'attraction newtonienne sur les molécules d'éther dans un corps pondérable, mais comme il se plaçait toujours dans un *seul milieu*, et qu'il n'avait pas étudié cette attraction sur l'éther du vide vibrant dans le voisinage immédiat du corps réfringent, son analyse n'avait rien que la complication, qui la différenciait de celle de Cauchy. Celui-ci avait admis de suite un éther fictif pour représenter l'éther vibrant dans un corps pondérable.

C'est parce que les auteurs dans leur éther fictif n'admettaient que des *forces élastiques*, qu'ayant à expliquer la transformation d'un rayon polarisé rectilignement en rayon circulaire ils croyaient que celui-ci était régi par les formules

$$(9) \qquad \frac{d^2y}{dt^2} = Fy, \qquad \frac{d^2x}{dt^2} = Fx,$$

dans la polarisation rotatoire. Introduisant au contraire des *forces d'attraction étrangères à l'élasticité*, nous avons pu expliquer dans la *théorie des ondulations*, la réfraction, et retrouver la loi des sinus [1], ce que l'on n'avait pas fait jusqu'ici dans cette théorie et rectifier la formule des indices à laquelle conduisait le théorème de Fermat.

C'est en introduisant encore les forces d'attraction auxquelles conduit l'existence de tétraèdres dans le carbone asymétrique, de zônes concentriques dans le quartz, que nous avons montré qu'un rayon circulaire obéissait non pas aux relations (9) mais bien à

$$(10) \qquad \frac{d^2y}{dt^2} = Fy, \qquad \frac{d^2x}{dt^2} = g,$$

et qu'on explique ainsi l'existence d'*ondes circulaires* auxquelles ne pouvaient conduire les formules (9).

La théorie des ondulations fut un grand progrès, mais en supposant que dans tous les problèmes les formules

$$\frac{d^2\varepsilon}{dt^2} = F\varepsilon, \qquad \varepsilon = \delta \sin 2\varpi\left(\frac{t}{T} - \frac{x}{l}\right),$$

représentaient l'état vibratoire d'une molécule lumineuse dû *uniquement* à des *forces élastiques*, on faisait œuvre rétrograde, car on arrivait à méconnaître des forces étrangères à l'élasticité, comme l'attraction à distance ! C'est ce que les anciens physiciens, pénétrés du principe de la gravitation universelle, n'avaient jamais voulu admettre. Dans notre théorie nouvelle de la dispersion et dans ce mémoire sur la polarisation rotatoire nous avons montré qu'ils avaient eu raison et que tout en conservant le principe des ondulations, il fallait tenir compte dans les mouvements oscillatoires de *forces étrangères à l'élasticité de l'éther*.

---

(1) Théorie nouvelle de la dispersion (Librairie de Hermann, 1901).

ACADÉMIE DES SCIENCES

Séance du 13 octobre. — Sur les Registres de Laboratoire de Lavoisier, par M. Berthelot.

— Sur quelques particularités de la théorie des étoiles filantes. Existence de points radiants stationnaires par 45° de latitude. Note de M. O. Callandreau.

— Démonstration générale de la construction des rayons lumineux par les surfaces d'onde courbes. Note de M. J. Boussinesq.

— Etude du pentafluorure d'iode. Note de M. Moissan.

L'iode s'unit directement au fluor avec dégagement de chaleur, en fournissant un composé IFl^5. Ce fluorure possède une activité chimique très grande; la plupart des corps simples le décomposent, et il produit avec les corps composés un grand nombre de réactions.

— Sur les Hématozoaires des poissons marins. Note de MM. Laveran et Mesnil.

Les Trypanosomes et les Hématozoaires endoglobulaires se présentent, dans le sang de poissons avec des formes analogues à celles que l'on rencontre chez les vertébrés à sang chaud. Il y a donc lieu de croire que la contagion se fait chez les premiers comme chez les derniers, par l'intermédiaire de quelque invertébré sanguicole.

On a trouvé sur la peau de toutes les soles infectées, à Roscoff, de très nombreuses sangsues (*Hemibdella Soleæ.* V. Ben. et Hesse) gorgées de sang. On peut supposer d'autant plus volontiers que les Ichthyobdellides jouent un rôle dans la transmission des Hématozoaires qu'il y a longtemps que Leydig a signalé dans le tube digestif de *Piscicola* et de *Pontobdella* des Flagellés à membrane ondulante, probablement des Trypanosomes. On n'a pas remarqué de parasite sur la peau des nombreuses *Blennies* qui ont été examinées. Peut-être la contagion se fait-elle chez ces poissons par l'intermédiaire des parasites des branchies ; on n'y a trouvé que des *Trichodina.* Mais on sait que les Blennies hébergent temporairement, sur les branchies, des Crustacés Isopodes du genre *Praniza* ; dans les mares à *Lithothamnion* de l'anse St-Martin, ces crustacés sont très abondants à côté des Blennies.

— L'acide carbonique comme agent de choix de la Parthénogénèse expérimentale chez les Astéries. Note de M. Yves Delage.

L'expérience démontre que l'acide carbonique est un agent de développement aussi efficace que le spermatozoïde.

— M. le Secrétaire Perpétuel signale parmi les pièces imprimées de la correspondance divers ouvrages en allemand de M. A. Korn, sur la théorie du Potentiel, sur une théorie mécanique du frottement; sur une théorie de la gravitation et des phénomènes électriques.

— Les quatorze grands Registres de laboratoire de Lavoisier. Le registre II signalé perdu et nouvellement retrouvé. Note de M. Brocard.

Ce registre a été retrouvé à la Bibliothèque de Perpignan. Il avait été offert à cette Bibliothèque par F. Arago a qui la veuve de Lavoisier avait donné le journal de Laboratoire de son mari.

— Sur l'habillage des surfaces. Note de M. Servant.

— La déviation magnétique et électrique des rayons Becquerel, et la masse électromagnétique des électrons. Note de M. W. Kaufmann.

— Sur une conséquence de la théorie cinétique de la diffusion. Note de M. Thovert.

Le mouvement de la matière diffusante étant considéré comme proportionnel à la vitesse moyenne de la molécule, l'application de la théorie cinétique aux substances dissoutes dans un même dissolvant fait prévoir que, à température constante, le produit MD^2 doit être constant, M désignant la masse de la molécule et D la constante de diffusion. La détermination de cette dernière pour certaines subtances non électrolytes, dissoutes dans l'eau a donné des nombres qui, multipliés par le poids moléculaire de la substance ont fourni un nombre à peu près constant.

— Le méthylanthranilate de méthyle dans l'organisme végétal. Note de M. Charabat.

La présence de l'anthranilate et du méthylanthranilate de méthyle a été signalée dans un certain nombre d'huiles essentielles Cependant la proportion trouvée a toujours été très faible. L'étude de l'essence de feuille de mandarinier (*Citrus madurensis*) a permis de constater que ce produit en contenait environ 50 $^0/_0$, ce qui est une forte proportion.

— Sur l'essence de bois de cèdre de l'Atlas. Note de M. Emilien Grimal.

L'essence de bois de cèdre de l'Atlas contient du cadinène $C^{15}H^{24}$ une cétone $C^9H^{14}O$, à laquelle l'essence doit son odeur et de l'acétone ordinaire.

— Sur une nouvelle réaction du formol permettant sa recherche dans les denrées alimentaires. Note de MM. Manget et Marion.

Pour le lait, on saupoudre légèrement la surface d'amidol ou d'amidophénol; le lait normal carbonaté ou boraté développe une couleur saumon au bout de quelques minutes, le lait formolé a une coloration jaune semi-sensible à 1/30 000.

Pour les gelées de viande, on ajoute quelques cristaux d'amidol à du bouillon liquéfié ; s'il est formolé il se produit une coloration jaune virant au jaune sale par addition d'une goutte d'ammoniaque, s'il n'est pas formolé il se colore dans les mêmes conditions en brun-rosé virant au bleu.

— Les excitants et les poisons du nerf. Note de M. Wedensky.

— Sur le centre nerveux qui innerve la périphérie du manteau chez le Pecten. Note de M. Louis Boutan.

— L'excrétion chez les crustacés supérieurs. Note de M. L. Bruntz.

— Sur une cérianthaire pélagique adulte. Note de M. Ch. Gravier.

— Sur la composition des hydrates de carbone de réserve de l'albumen de quelques palmiers. Note de M. E. Liénard.

L'albumen des palmiers renferme : 1° assez souvent du sucre réducteur en petite quantité ; 2° du saccharose en faible proportion ; 3° des mannanes diversement condensées et s'hydrolysant successivement; 4° une galactane.

— Sur la constitution géologique des environs d'Alexandrie (Égypte). Note de MM. R. Fourtau et Pachundaki.

En résumé, la barre rocheuse qui forme la côte Alexandrine et protégea la formation du Delta nilotique contre la haute mer poussée par les vents du nord ouest est d'époque quaternaire et s'appuie sur des calcaires du Pliocène supérieur ; de plus, les espèces fossiles et subfossiles que l'on y rencontre n'indiquent aucunement que le climat à l'édoque quaternaire fût différent du climat actuel.

— Sur les causes générales d'instabilité sismique dans l'Inde. Note de M. de Montessus de Ballore.

— Sur un nouveau procédé destiné à faciliter l'écriture et le calcul aux aveugles. Note de M. Dussaud.

Séance du 20 octobre. — Etude sur la terre végétale. Note de M. Schlœsing.

Dans cette note l'auteur s'est proposé d'étudier la cause de la formation sur les surfaces des éléments des sols et de la persistance d'enduits composés de substances extrêmement peu solubles, telles qu'une matière organique brune, l'oxyde de fer et d'autres encore.

— Sur le mode d'action de l'acide carbonique dans la parthénogénèse expérimentale. Note de M. Yves Delage.

C'est par action inhibitrice par un arrêt de la division commencée que l'acide carbonique agit dans la parthénogénèse expérimentale. Les agents parthénogénétiques, quels qu'ils soient, agissent comme des *poisons temporaires*, ils sont efficaces dans la mesure où ils jouissent de cette double qualité.

— Sur quelques protozoaires parasites d'une tortue d'Asie (Damonia Reevesii). Note de MM. A. Laveran et F. Mesnil.

— Sur le problème des brachistochrones. Note de M. Haton de la Goupillière.

— M. Zeiller présente à l'Académie un travail qu'il vient de publier dans la « Palœontologia Indica » sous le titre : « Observation sur quelques plantes fossiles des Lower Gondwanas ».

— M. Albert Gaudry fait hommage à l'Académie d'un opuscule qu'il vient de publier sous le titre « Recherches paléontologiques de M. André Tournouër en Patagonie ».

— M. de Saintignon adresse un travail intitulé « Sur les tremblements de terre. Le mouvement différentiel.

— M. Tambon demande l'ouverture d'un pli cacheté, déposé le 5 mai 1902 et inscrit sous le n° 6518. Ce pli contient un mémoire intitulé « Nouvelles méthodes d'analyse pour reconnaître la falsification des huiles d'olive (comestibles et industrielles) et en général des huiles les unes par les autres ».

— M. le Ministre de l'Instruction publique transmet à l'Académie une Lettre adressée à M. le Ministre des affaires étrangères, concernant l'éruption volcanique qui s'est produite à l'île Torishima dans le groupes des îles japonaises de l'Océan Pacifique (Iles Bonin, etc.).

— Sur la formation des gouttes liquides et la loi de Tate. Note de MM. Ph. A. Guye et F. Louis Perrot.

En résumé les relations classiques de Tate ne correspondent pas à la réalité et doivent être abandonnées. La rupture de la goutte ne se fait point suivant un *cercle de gorge* d'un diamètre voisin de celui du tube ; la chûte de la goutte précédée de la formation d'un filament, doit être comparées aux phénomènes de rupture de fils métalliques sous les effets de traction et par conséquent la rigidité des liquides doit y jouer un rôle qui reste à étudier.

— Sur les paramètres élastiques des fils de soie. Note de M. Beaulard.

— Lames minces métalliques obtenues par projection cathodique. Note de M L. Houllevègue.

— Action des combinaisons organomagnésiennes mixtes sur les éthers d'acides cétoniques. Note de M. Grignard.

Les éthers cétoniques autres que les éthers β-cétoniques' susceptibles de réagir normalement sur les composés organo-magnésiens par leurs deux groupements fonctionnels ne présentent pas comme on pourrait le prévoir, la même vitesse de réaction pour chaque groupement ; le carbonyle réagit toujours avant le carboxyle, si bien que la méthode permet d'obtenir des acides alcools tertiaires ou des glycols bitertiaires suivant que l'on fait réagir 1 mol. ou 3 mol. de composé organomagnésien sur 1 mol d'éther cétonique. Les expériences ont porté sur le pyruvate d'isoamyle, le phénylglyoxylate d'éthyle, le lévulate d'éthyle, l'acétylsuccinate d'éthyle.

— Sur les dérivés de l'éther pyruvylpyruvique (II). Hydrazones stéréoisomères. Note de M. Simon.

Par les actions consécutives de l'aniline et de l'acide sulfurique concentré sur le pyruvate d'éthyle on obtient un corps auquel M. Simon a assigné la formule d'un dérivé phényliminé de l'éther pyruvylpyruvique. Ce corps fournit avec la phénylhydrazine deux hydrazones. L'une l'α fond à 195-196° ; l'autre la β fond à 133°. Par chauffage à 200° l'hydrazone α donne de l'hydrazone β, de même cette dernière soumise en solution alcoolique à l'action du gaz chlorhydrique se transforme en hydrazone α. L'acide sulfurique concentré dissout les hydrazones en donnant une coloration jaune orange qui vire au vert, puis au bleu Un autre éther pyruvylpyruvique substitué (dérivé de la toluidine) donne les mêmes réactions avec la phénylhydrazine. Il donne une hydrazone α fusible à 175-176° et une hydrazone β fondant à 117-118°.

— Germination des pores du *Sterigmatocystis nigra* dans la trachée de quelques oiseaux. Note de M. Pierre Lesage.

— Expériences sur la germination des grains de pollen en présence des stigmates. Note de M. Pierre-Paul Richer.

— M. Raphaël Dubois adresse une note sur le mécanisme intime de la fonction photogénique. Réponse à M. James Dewar.

— M. Max Wolf adresse une note relative à des photographies stéréoscopiques de la comète Perreire-Borrelly.

— M Fraichet adresse de Saint-Etienne le résumé d'un travail « Sur la variation de résistance magnésique d'un barreau de traction.

— M. Eldin adresse une note relative aux causes de la catastrophe survenue à l'aérostat « Le Bradsky ».

Séance du 27 octobre. — Démonstration de l'irréductibilité absolue de l'équation $y'' = Cy^2 + x$. Note de M. Painlevé.

— Synthèse des hydrosulfites alcalins et alcalino terreux anhydres. Note de M. Moissan.

L'anhydride sulfureux réagit, à la température ordinaire et dans certaines conditions de pression, sur les hydrures alcalins et alcalino-terreux de façon à former des hydrosulfites anhydres

$$2KH + 2SO^2 = K^2S^2O^4 + H^2$$

— Culture du blé au champ d'expérience de Grignon en 1902. Note de MM. Dehérain et C. Dupont.

Le champ d'expériences de Grignon a fourni cette année une récolte exceptionnelle et cela grâce à la pluie du mois de mai. Les cultivateurs qui tiennent des terres filtrantes et qui, sans de grandes dépenses, peuvent y amener des eaux d'arrosage feront bien de les répandre sur le blé au printemps, car l'expérience de cette année montre à quelle admirable récolte conduit, dans ces sortes de terres, l'abondance des eaux.

— Quelques cas d'intégration de l'équation des brachistochrones. Note de Haton de la Goupillière.

— Sur la cavitation dans les navires à hélice. Note de M. J. A Normand.

— Sur la vitesse de propagation des rayons X. Note de M. R. Blondlot.

— M. le Ministre de l'Instruction publique et des Beaux-Arts, transmet à l'Académie, au nom de M. le ministre des affaires étrangères, un Mémoire de M. Ryder, capitaine de frégate de la marine danoise, résumant les études entreprises sur les courants entre la Norwège, l'Ecosse et le Groënland.

— M. le général Bassot présente à l'Académie, le volume de la *Connaissance du temps* pour l'an 1905, le 227e d'une éphéméride qui n'a jamais souffert d'interruption depuis la publication du premier volume, en 1679, par Picard, et dont est chargé le Bureau des Longitudes depuis sa fondation, en 1795.

— M. le Secrétaire perpétuel signale parmi les pièces imprimées de la correspondance : 1° Un opuscule de M. Gino Loria intitulé : « L'œuvre mathématique d'Ernest de Jonquières ; 2° Une brochure intitulée : « Léonard de Vinci, peintre, ingénieur, hydraulicien, par M. A. Ronna ; 3° Un volume de M. L. Dumas, intitulé : « Recherches sur les aciers au nickel à haute teneur » ; 4° Un volume de M. Stanislas Meunier, intitulé : Géologie générale.

— Nouvelles observations sur les éruptions volcaniques de la Martinique par M. Lacroix.

— Observations du soleil, faites à l'observatoire de Lyon (équatorial Brünner) de $0^m,16$) pendant le deuxième trimestre de 1902. Note de M. Guillaume.

— Sur la théorie des fonctions algébriques. Note de M. Ludwig Schlesinger.

— Sur l'équation de Bessel avec un second membre. Note de M. Alexandre-S-Chessin.

— Sur un exemple de transformation corrélative en mécanique. Note de M. Paul Suchar.

— Précautions à prendre pour l'emploi des fils de cocon comme fils de torsion. Note de M. V. Crémieu.

— La vision à distance par l'électricité. Note de M. J. H. Coblyn.

— Variation de la résistance magnétique d'un barreau de traction. Note de M. Fraichet.

— Force électromotrice d'un élément de pile thermo-électrique. Note de M. Ponsot.

— Méthode de dosage volumétrique du tannin et analyse des bois et extraits tanniques. Note de M. Albert Thompson.

Cette méthode comporte : 1° la détermination de la quantité d'oxygène dégagée par un volume connu d'eau oxygénée ; 2° la mensuration de l'oxygène dégagé par un même volume d'eau oxygénée en présence d'un poids connu de tannin purifié à l'aide d'un traitement à l'alcool à 90°. La différence entre les deux volumes obtenus donnera la quantité d'oxygène fixé par le tannin.

On pèse 1 gramme de tannin à analyser réduit en poudre très fine. On met dans une fiole jaugée de 50 centimètres cubes avec de l'alcool à 90°, ajouté jusqu'au trait de jauge. On fait dissoudre par agitation, on prélève après filtration 25 centimètres cubes ; on évapore à sec, on reprend le rendu par de l'eau distillée, 25 centimètres cubes, et l'on prend 5 centimètres cubes de cette solution qui contient $0^{gr},10$ de tannin.

On introduit dans une des ampoules d'un tannomètre spécial 5 centimètres cubes de lessive de soude, dans une autre ampoule on verse 5 centimètres cubes de solution de tannin et 2 centimètres cubes d'eau oxygénée titrée : On agite de manière à mélanger la liqueur alcaline avec la liqueur tannique, on ajoute au bout de 15 minutes, du bioxyde de plomb contenu dans un tube, on laisse en repos ; au bout de 2 heures on ajoute de nouveau du bioxyde, on agite et on lit le volume d'oxygène dégagé qui est recueilli dans une cloche jointe à l'appareil.

— Sur une nouvelle base dérivée du galactose. Note de M. E. Roux.

Cette base a été obtenue par réduction de l'oxime du galactose, elle est isomère de celle préparée de la même manière au moyen du glucose, et ses propriétés générales sont semblables. C'est l'amino 1-hexanepentol $\frac{2.5}{3.4}$ 6. Cette amine désignée sous le nom de galactamine, fond vers 139° ; d'après l'analyse, elle aurait pour formule $C^6H^{15}AzO^5$, son pouvoir rotatoire $(\alpha)_D$ en solution aqueuse à 10 % est de — 2°,77 sans multirotation. Elle se combine au sulfure de carbone pour donner la mercaptogalactoxazoline fusible à 185-186°.

— Sur un nouveau composé du groupe de l'hexaméthylène-tétramine. Note de M. Marcel Descudé.

En faisant réagir le gaz ammoniac sur le dibenzoate de méthylène, on obtient du benzoate d'ammonium et un glycol méthylénique instable qui se dédouble en eau et aldéhyde formique. Cette dernière réagissant sur l'ammoniac en excès donne l'hexaméthylène-tétramine et de l'eau ; enfin une certaine quantité de dibenzoate est saponifiée en donnant du benzoate d'ammonium.

Lorsqu'on opère à chaud, il se produit un corps fusible à 187° qui traité par les acides minéraux, donne de la méthylène-dibenzamide, de l'aldéhyde formique et de l'ammoniac. La formule de constitution de ce corps, semble être la suivante :

$$\left.\begin{array}{l} C^6H^5 - COAzH - CH^2 \\ C^6H^5 - COAzH - CH^2 \\ C^6H^5 - COAzH - CH^2 \end{array}\right\rangle Az.$$

C'est l'azotriméthylènetribenzamide que l'on peut obtenir directement par l'action de la benzamide sur l'hexaméthylène amine ou sur un mélange d'aldéhyde formique en solution aqueuse et d'ammoniaque.

— Sur l'acide solide de l'huile d'*Elæococcea vernicia*. Note de M. Maquenne.

Les deux acides signalés par Cloez dans son étude de l'huile d'*Elæococcea* sont des stéréisomères présentant entre eux les mêmes rapports qui existent entre l'acide oléique et l'acide élaïdique. Ils appartiennent à la série stéarique et répondent à la même formule $C^{18}H^{30}O^2$ que l'acide linoléique. Ces acides sont désignés par l'auteur sous le nom d'acide élœostéarique α et élœostéarique β, le nom d'acide élœomargarique devant être supprimé.

— Sur la musculamine base dérivée des muscles. Note de MM. Etard et Vila.

Par hydrolyse du muscle de veau on obtient une base que l'on isole à l'état de dérivé benzoïlé, *la musculamine*. L'analyse lui attribue la formule $C^8H^{21}Az^3$, elle n'est pas oxygénée et elle est triazotée, les trois azotes agissant de même que trois (OH) dans une glycérine.

— Sur l'origine de la coloration naturelle des soies chez les Lépidoptères. Note de MM. Levrat et Conte.

La matière colorante de la soie des Lepidoptères est due à la matière colorante des feuilles qui servent à leur alimentation.

— Sur le genre nouveau *Gyrinocheilus* de la famille des *Cyprinidæ*. Note de M. Léon Vaillant.

— Contribution à l'étude des *Anopheles* de l'isthme de Suez. Note de M. Cambouliu.

— Conditions physiques de la tubérisation chez les végétaux. Note de M. Noel Bernard.

— Observations sur la germination des spores du Saccharomyces Ludwigii. Note de M. A. Guilliermond.

— Sur le pollen des Asclépiadées. Note de M. Paul Dop.

Dans toutes les asclépiadées étudiées, on a observé des cellules-mères primordiales provenant, comme dans le cas normal, du cloisonnement de cellules sous-épidermiques. Ces cellules donnent directement le pollen en se divisant en quatre ; les caudicules et les rétinacles sont secrétés par des cellules épidermiques du stigmate.

— Nouvelles expériences d'aéronautique maritime. Note de M. N. Hervé.

— M. Goyaud adresse une nouvelle note sur la fermentation pectique. L'acide chlorhydrique ralentirait et même empêcherait la fermentation pectique.

MM. Marey, Mascart, Maurice Lévy, Marcel Deprez, Léauté, Appell sont nommés membres de la Commission d'Aéronautique.

SOCIÉTÉ INDUSTRIELLE DE MULHOUSE

Procès-verbaux des séances du comité de chimie

Séance du 10 septembre 1902.

Chlorure de thionyle, son emploi pour la fabrication de l'anhydride acétique. — M. Georges Wyss adresse, sur ce sujet, la lettre suivante au comité :

« Dans son rapport sur la chimie appliquée, paru dans la *Chemiker-Zeitung*, n° 61, de cette année, M. P. Friedländer émet l'idée d'utiliser le chlorure de thionyle pour la fabrication de matières colorantes ou produits intermédiaires.

« J'ai fait exécuter en 1893 des essais sur une certaine échelle dans cet ordre d'idée, mais particulièrement en vue d'obtenir à bon marché de l'anhydride acétique, d'après la réaction

$$2\,NaC^2H^3O^2 + SOCl^2 = 2\,NaCl + C^4H^6O^3 + SO^2.$$

« Le procédé marche bien, les rendements sont excellents et la dépense est réduite d'environ 300 % sur le procédé classique à l'oxychlorure de phosphore. A l'époque, la consommation de ce produit était sans importance dans l'industrie, mais elle tend à en prendre toujours davantage. Il est juste d'ajouter, pour l'historique de la question, que Heumann et Kœchlin, *Berl. Ber.*, 1883, p. 1625, avaient préparé d'après ce mode opératoire les chlorures correspondants aux acides butyrique et benzoïque. »

TABLE GÉNÉRALE DES MATIÈRES

PAR ORDRE DE PUBLICATION

Contenues dans la IIe partie (IIe semestre de l'année 1902) du tome XVI (4e série)

du *Moniteur Scientifique* (*)

(*) Abréviations : A. G. A. F. : Actiengesellschaft für Anilin fabrikation. — B. A. S. F. : Badische Anilin und Soda Fabrik. — C. P. C. A. : Compagnie parisienne de couleurs d'aniline — F. F. B. : Farbenfabriken vormals F. Bayer et Cie. — F. M. L. : Farbwerke vormals Meister, Lucius et Brüning.

Fermentations.

Varia.

Académie des Sciences.

Société industrielle de Mulhouse.

Correspondance.

Revue des brevets

Brevets concernant les matières colorantes au point de vue de leurs applications à la teinture.

A. — *Brevets allemands accordés par l'office de Berlin*, analysés par M. Wahl.

B. — *Brevets français*, analysés par M. Thabuis

C. — *Brevets anglais*, analysés par M. Wahl

OCTOBRE 1902. — 730e Livraison

tion des explosifs, par Vereinigte Köln-Rottweller Pulverfabriken, p. 166. — Perfectionnement apporté à la fabrication des poudres, par G. G. André, p. 166 Fabrication d'explosifs, par T. Jevlev, p. 166.

Engrais, p. 166. — Procédé pour le traitement des cadavres d'animaux, par Wilhelm Stöffen, p. 166. — Procédé pour désodoriser les vapeurs qui se dégagent lors de la transformation des matières animales en engrais, par Eugen Clarenbach, p. 166. — Procédé pour transformer le sang de boucherie en engrais, par Emile Richter, p. 166.

Produits organiques à usage médical, p. 166. — Procédé pour la préparation de l'éther benzylcinnamique, par Kalle et Cie, p. 166. — Procédé pour préparer des dihydropyrrols au moyen de pyrrols, par le Dr M. Donnstedt, p. 166. — Procédé pour l'obtention d'un produit pancréatique contenant de l'argent, par le Dr Franz Thomas et D. W. Weber, p. 166. — Préparation de nouveaux antiseptiques, par Chemische Fabrik auf Actien vorm. E. Schering, p. 166. — Préparation d'un produit pancréatique aseptique par Chemische Fabrik Rhenania, p. 166. — Préparation d'antiseptiques, par R. Groppler, p. 167. — Préparation pharmaceutique aseptique dérivée du pancréas, par Chemische Fabrik Rhenania, p 167. — Ether anisique de la quinine, par Vereinigte Chinin Fabriken Zimmer et C°, p. 167. — Ether succinique des alcaloïdes du quinquina, par Vereinigte Chinin Fabriken Zimmer et C°. p. 167. — Dérivé de la série grasse renfermant du soufre et de l'iode, par F. F. B., p. 167. — Salicylate de salicylquinine, etc., par Vereinigte Chinin Fabriken Zimmer et C°, p. 167. — Préparation du thymol, par Dinesman, p. 167. — Procédé de préparation d'un dérivé de l'aloïne, par F. F. B. p. 167. — Procédé de production du camphre, par N. Thurlow, p. 167. — Composé organique aseptique du pancréas, par Chemische Fabrik Rhenania, p. 167. — Procédé d'extraction de la zéïne, par T. O. Osborne et R. W. Cornelison, p. 168. — Procédé de préparation de malt de riz, par E. G. Schrottky, p. 168. — Procédé de préparation de caséïne insoluble, par Caseïn C° of America, p. 168. — Procédé de préparation d'alginates alcalins, par Thomas Ingham, p. 168. — Sel de sodium de l'acide sulfogaïacolique, par W. C. Alpers, p. 168. — Procédé de préparation d'une sulfimide substituée, par Société chimique des usines du Rhône, p. 168. — Procédé d'obtention d'alcool amidoparaoxybenzylique, par F F. B., p. 168. — Procédé de développement des images photographiques, par F. F. B., p. 168.

Brevets divers, p. 168. — Procédé pour obtenir du tabac exempt de nicotine et du tabac à teneur réduite en nicotine, par John Seekamp, p. 168. — Procédé de préparation d'une masse à enduire différents objets, par Hermann Oscar Köhler, p. 168. — Masse à imprimer préparée au moyen de gélatine durcie, par Gesellschaft für graphische Industrie, p. 168. — Procédé de traitement du bois en vue de le rendre incombustible, par J. L. Ferrel, p. 168.

Brevets pris à Paris

Produits chimiques. — Electrochimie, p. 169. Procédé et appareil pour la fabrication du tétrachlorure de carbone, par Urbain, p. 169. — Perfectionnements apportés à la fabrication électrolytique des chlorates et perchlorates, par Corbin, p. 169. — Traitement de la viscose pour en faire des produits utiles, par Viscose Syndicate limited, p. 169. — Procédé de production de nouveaux produits azotés de la série de l'anthracène, par F. F. B., rep. par Thirion, p. 169. Procédé d'absorption de l'anhydride sulfurique, par B. A. S. F., p. 169. — Production de substrata poreux de substance catalytique, par B. A S. F., p. 169. — Perfectionnements apportés à la fabrication du silicate d'alumine et de titane, par de Gasquet, p. 169. — Procédé de préparation d'un produit pancréatique capable de résister à la digestion stomacale, par Chemische Fabrik Rhenania, p. 170. — Procédé de fabrication de l'hydrocellulose au moyen de l'acide chlorhydrique et du chlorate de potassium, par Fabrik Chemicher Prœparate von Dr Richard Stahmer, p 170. — Procédé de fabrication de l'acide sulfurique très concentré à 66° B., par Zanner, p. 170. — Procédé pour rendre les phénols solubles, par Actiengesellschaft für Theer und Erdöl Industrie, p. 170. — Procédé pour rendre inoffensives et utiliser les solutions perdues provenant de la fabrication de la cellulose avec récupération du soufre ou ses combinaisons, par Trippe, p. 170. — Procédé pour l'obtention de l'ammoniaque à l'état solide, par Société dite chemische Fabrik Bettenhausen Marquart et Schultz, p. 170. — Procédé pour la production d'un nouvel acide 2 : 7 : amidonaphtol monosulfonique, par Manufacture Lyonnaise de matières colorantes, p. 170. — Corps extincteur du feu et sa préparation, par Hoult, p. 170. — Procédé pour la préparation d'une composition similaire du celluloïd, par Zühl, p. 171. — Procédé pour la préparation d'une composition similaire du celluloïd, par Zühl, p. 171. — Procédé de fabrication d'anhydride sulfurique en employant des combinaisons vanadiques comme substance de contact, par de Haen, p. 171. — Procédé d'extraction du contenu des cellules de la levure par l'action des liquides organiques sur la levure humide, par Pharmaceutische Institut Ludwig Gans, p. 171. — Procédé pour transformer le goudron en noir de fumée, par Koellner Rüss Fabriken Actiengesellschaft, p. 171. — Composé chimique perfectionné et procédé pour l'obtenir, par Ramage, p. 171. — Nouvelle application des persulfates, par Société anonyme dite Trust Chimique, p 171. — Four cylindrique pour calciner de la molybdénite, de la molybdite ou de l'acide molybdique, de l'antimoine, etc., par Koellner Russ fabriken Actiengesellschaft, p. 171. — Préparation de sels alcalins de substances aromatiques contenant un oxhydryle, par Chemische Fabriken von Heyden Actiengesellschaft, p. 171. — Procédé pour l'obtention d'un gaz à l'eau riche en hydrogène, par Frentz, p. 172. — Enrichissement des minerais calcaires, dolomies et tous autres produits minéralisés, par Boyer, p 172. — Procédé pour produire par l'électricité des composés nitrogénés, par Atmosphéric Products C°, p. 172. — Procédé de préparation du chlorure de soufre au moyen des gaz pauvres en chlore tels que ceux des appareils Deacon, Weldon et autres, par Urbain, p. 173. — Procédé pour la production de dérivés de la série anthracénique, par F. F. B., p 173. — Production des acides sulfurique et azotique par l'ozone, par Surcouf-Paris, p. 173. — Epuration de liquides, par Wockerodt, p. 163. — Procédé d'extinction de la chaux, par Beny et Heinrigs, p. 173. — Perfectionnement dans la construction des alambics, par Otto, p. 173. — Appareil d'évaporation dans le vide avec dispositif de circulation pour le traitement des substances pulvérisées, par Société dite Zellstoff Fabrik Düren Hermann, p. 173. — Procédé permettant d'imprégner tous articles en fibres d'amiante et matières analogues à l'aide de combinaisons organiques du si-

DÉCEMBRE 1902. — 732e Livraison.

Table générale des Matières par ordre Alphabétique

CONTFNUES

DANS L'ANNÉE 1902 DU MONITEUR SCIENTIFIQUE (*)

A

Académie des Sciences.

(*) Les chiffres en caractères romains indiquent les livraisons de l'année 1902. — I. Janvier, liv. 721. — II. Février, liv. 722. — III. Mars, liv. 723. — IV. Avril, liv 724. — V. Mai, liv. 725. — VI. Juin, liv. 726. — VII. Juillet, liv. 727. — VIII. Août, liv. 728. — IX. Septembre, liv. 729. — X. Octobre, liv. 730. — XI. Novembre, liv. 731. — XII. Décembre, liv. 732.

F

G

H

R

S

Société industrielle de Mulhouse

Procès-verbaux des séances du comité de chimie

Table des noms d'Auteurs par ordre Alphabétique

O

P

Q

R

S

T

U

V

W

Z

CHOIX DE BREVETS

PRIS EN FRANCE ET A L'ÉTRANGER

SUR LES ARTS CHIMIQUES

PARUS DANS LE MONITEUR SCIENTIFIQUE

PENDANT

L'ANNÉE 1902

BREVETS PRIS A BERLIN, LONDRES, ETC.

Analysés par MM. Bach et Jandrier

MÉTALLURGIE. — MÉTAUX

Procédé pour obtenir directement du fer inaltérable au moyen de minerai. Wassily Ivanoff, à Saint-Pétersbourg. — (Br. allemand 122637, du 27 novembre 1898.)

Les minerais de fer sont traités dans un haut-fourneau par un courant de gaz réducteurs contenant du carbone. Les gaz réducteurs employés pour le traitement ultérieur du fer liquide sont renvoyés dans un générateur — pour utiliser leur chaleur et le carbone qu'ils contiennent encore — et employés ensuite pour réduire une nouvelle quantité de minerai dans le haut-fourneau. C'est cette utilisation des gaz réducteurs résiduaires qui caractérise la nouvelle invention.

Procédé d'obtention d'un alliage métallique couleur de nickel. Mores Ekker à Erzsébetsalva et Johann Kraïcsis, à Budapest. — (Br. allemand 123750, du 28 septembre 1900.)

Dans le creuset, on introduit dans l'ordre indiqué les corps suivants :

375	parties	en poids	de cuivre.
2	»	»	bronze de phosphore.
700	»	»	nickel.
8	»	»	magnésium reduit en poudre.
375	»	»	cuivre.
2	»	»	d'aluminium.
800	»	»	de zinc.
15	»	»	cadmium.
2	»	»	cendre de zinc.
750	»	»	cuivre.

La masse en fusion est intimement mélangée avec 2 parties en poids de chlorure d'ammonium.

Procédé d'obtention d'un alliage métallique couleur d'argent. Mores Ekker à Erzsébet-Salva et Johann Kraïcsis, à Budapest. — (Br. allemand 123919, du 25 septembre 1900.)

On introduit dans le creuset :

600	parties	en poids	de nickel.
2 000	»	»	cuivre.
400	»	»	zinc.
10	»	»	magnésium réduit en poudre.
30	«	»	cadmium.
2	»	»	cendre de zinc.
1	»	»	d'aluminium.
3 043	parties	en poids.	

Le mélange fondu est bien remué et additionné de 1 partie en poids de chlorure d'ammonium. L'alliage obtenu se prêterait très bien à la production de feuilles et de fils métalliques.

Alliage d'aluminium contenant du cuivre et du tungstène. Maison Carl Berg, à Eveking, Westphalie. — (Br. allemand 123820, du 16 mars 1900 ; addition au brevet 82819 du 18 janvier 1894.)

Les propriétés de l'alliage d'aluminium décrit dans le brevet 82819, peuvent être essentiellement améliorées en incorporant à l'alliage une certaine quantité de zinc. Voici comment cet alliage peut être préparé.

Une certaine quantité d'acide tungstique est réduite en présence de cryolithe et le bain en fusion est additionné d'aluminium en quantité suffisante pour former un alliage à 10 %. D'autre part, on prépare un alliage d'aluminium et de cuivre électrolytique préalablement additionné d'une quantité déterminée de zinc, et on fait fondre ensemble les deux alliages dans des proportions telles que le produit final renferme 91 à 92 % d'aluminium pur. La proportion de zinc à ajouter varie de 2 à 7 % et est choisie suivant l'usage auquel on destine l'alliage.

Procédé pour purifier le fer et autres métaux. Fréderick Winslow Kawkins et Edward Joseph Lynn, à Détroit, Etats-Unis. — (Br. allemand 123593, du 13 mars 1900.)

Le métal en fusion est pulvérisé par un courant gazeux sous pression et envoyé à travers une couche de matériaux basiques concassés.

Procédé pour doubler les métaux. Japy frères et Cie, à Beaucourt, France. (Br. allemand 123123, du 6 décembre 1900.)

Les plaques ou pièces métalliques préconvenablement taillées et munies à leur surface de soudure sont transportées sur une table chauffée, où elles sont soumises à une forte pression. Sous l'action combinée de la chaleur et de la pression, la soudure fond et l'excès en est éliminé par pression.

Procédé pour argenter des objets métalliques, par immersion ou frottement. Cristian Göttig, à Wilmersdorff, près Berlin. — (Br. allemand 122908, du 8 mai 1900 ; addition au brevet 118922, du 18 juin 1899.)

Dans le brevet 118922, on a décrit un procédé pour recouvrir les objets métalliques d'un enduit d'argent, procédé basé sur l'emploi d'un mélange de chlorure d'argent, de sels alcalins et de chlorures métalliques réductibles.

Dans ce mélange, les sels alcalins peuvent être remplacés en partie ou entièrement par les sels de métaux alcalino-terreux, les sels du groupe magnésium et aluminium, etc. Cette substitution aurait pour résultat de favoriser l'action du mélange.

Procédé pour produire des dépôts métalliques sur l'aluminium. Eduard Mies, à Büdesheim, Allemagne. — (Br. allemand 123443, du 21 juillet 1899 ; addition au brevet 113816, du 16 décembre 1898.)

D'après le procédé du brevet principal, l'aluminium est soumis à un traitement préalable par un bain caustique formé par du sulfate de magnésie et du phosphate de soude en solution acidulée. La nouvelle modification apportée par l'inventeur à ce procédé consiste à substituer l'acide phosphorique ou tout autre phosphate au phosphate de soude et à remplacer le sulfate de magnésie par tout composé attaquant l'aluminium et soluble dans la solution acidulée du phosphate employé.

Procédé d'étamage avec emploi d'une huile donnant un brillant aux objets étamés. Elmer Ambroise Sperry, à Cleveland, États-Unis. — (Br. allemand 123659, du 29 janvier 1901.)

Cette huile est un mélange d'une huile minérale à point d'ébullition très élevé et d'un acide gras non saturé, par exemple, d'acide oléique, ou des substances contenant de l'acide oléique.

Procédé pour l'extraction de l'or de ses minerais. Camille Grollet, à Paris. — (Br. américain 682061. — 9 mars 1900. — 3 septembre 1901.)

Les minerais préalablement grillés, si nécessaires, sont successivement traités par du chlore et du brome. De la solution ainsi obtenue, l'or est précipité par les moyens usuels.

Traitement des minerais de cuivre et extraction de l'oxyde de cuivre contenu dans les solutions cupro-ammoniaques. C. A. Beck, à Goodsprings New.-York.

Les oxydes de cuivre sont dissous dans une solution ammoniacale qui est ensuite traitée par un courant de vapeur et par de l'air chaud.

Procédé d'obtention de solutions de zinc exemptes de fer et de manganèse. F. A. Gasch, à Hönningen s/R. — (Br. américain 682794. — 19 décembre 1899. — 17 septembre 1901.

Ce procédé consiste à traiter par l'acide sulfurique concentré les pyrites zincifères grillées, puis à griller de nouveau en portant la température à environ 400° C., ajouter un agent oxydant et enfin lixivier la masse.

Procédé d'extraction des métaux précieux des minerais réfractaires. Goldenlink consolidated gold Mines, à Londres. — (Br. américain 683325. — 13 novembre 1899. — 24 septembre 1901.)

Cette méthode consiste à traiter les minerais réfractaires tels que les sulfures et tellurures pulvérisés mais sans rôtissage préalable par une solution de polysulfures alcalins d'une concentration telle que les substances étrangères seules entrent en dissolution tandis que l'or reste dans les résidus d'où on peut ensuite l'extraire facilement par une quelconque des méthodes connues.

Le traitement par la solution de sulfures s'effectue à chaud sous pression.

Procédé de traitement des minerais sulfurés renfermant de l'arsenic, de l'antimoine ou du tellure. Intraitable Ore treatment Co, à Londres. — (Br. américain 679330. — 23 mars 1901. — 30 juillet 1901.)

Les minerais pulvérisés sont additionnés de charbon et le mélange transformé en briquettes que l'on chauffe juste suffisamment pour volatiliser l'arsenic et l'antimoine à l'état de sulfures et chasser le tellure mais pas assez pour provoquer la réduction des autres composants.

Procédé de traitement des minerais renfermant des métaux précieux. E. D. Kendall et E. N. Dickerson, à Stovall N. C. — (Br. américain 681059. — 12 avril 1901. — 20 août 1901.)

Les minerais sont soumis à l'action d'un mélange d'un sel acide ayant pour formule $Na^2SO^4 2H^2SO^4$ et d'un composé renfermant du chlore tel que le chlorure de calcium.

Procédé de traitement des minerais renfermant du zinc. G. de Bechi représentant The general metal Reduction Co, à Londres. — (Br. américain 681609, 19 mars 1900. — 27 août 1901.)

Les minerais renfermant du zinc, du cuivre, du plomb et de l'argent sont pulvérisés puis additionnés d'une substance liante et d'un chlorure alcalin ou alcalino-terreux, on en fait alors des briquettes qu'on grille d'abord, puis porte en présence d'un réducteur à une température telle qu'il se dégage des vapeurs d'oxyde et de chlorure de zinc et de cuivre que l'on condense, le plomb et l'argent se retrouvent dans les résidus.

ALLIAGES

Procédé de préparation de combinaisons de fer et d'hydrogène. G. W. Gesner, à Brooklyn N.-Y. — (Br. américain 670775. — 15 décembre 1899. — 26 mars 1901.)

Ce procédé consiste à soumettre à l'action de l'hydrogène de grandes surfaces de fer chauffé, il se forme une sorte d'alliage qui se détache en forme d'écailles du fer non combiné. Cet alliage est ensuite fondu pour l'obtenir homogène.

Nouvel alliage. J. E. Hewitt, à Newark, N.-Y.

On amène à fusion un mélange de parties à peu près égales de cuivre et de plomb et un faible pour-

centage d'étain et de phosphore, le métal fondu est recouvert d'une poudre renfermant parties égales de calcaire, de charbon de bois, de nitre et de tartre.

Obtention d'alliages de fer ou d'acier. H. V. Chavot et A. Hozana, à Paris. — (Br. américain 680694. 30 avril 1900. — 20 août 1901.)

On décarburise de la fonte ou de l'acier jusqu'à ce que le métal coulé en feuille mince et refroidi puisse se plier à un certain angle sans qu'il se produise de craquelures. Dans le moule qui doit recevoir le métal fondu on met alors pour chaque tonne de métal 250 grammes aluminium et de 250 à 750 grammes de ferrochrome.

Alliage de cuivre. Western Electric Co, à Chicago Ill.

Cet alliage qui possède sensiblement les propriétés du cuivre pur est formé de 1 partie de magnésium pour 1000 parties de cuivre commercial pur.

ELECTROCHIMIE

Procédé pour l'hydruration, la réduction et l'oxydation électrolytiques des composés organiques. Richard Rithack, à Nordhausen. — (Br. allemand 123554, du 15 novembre 1899.)

Pour hydrogéner, réduire ou oxyder les composés organiques solides et non conducteurs, on mélange ceux-ci avec des conducteurs de première classe réduits à l'état de poudre, avec ces mélanges on fait des électrodes et on les intercale dans un circuit électrique. Suivant que l'on se propose de réaliser une réduction ou une oxydation, on attache les électrodes ainsi formées au pôle négatif ou au pôle positif.

Les procédés connus jusqu'à présent pour la préparation d'électrodes à l'aide de substances organiques, n'avaient pour but que de rendre plus résistantes les électrodes et d'augmenter leur conductibilité en diminuant la polarisation ou la dépolarisation.

Procédé pour produire du graphite au moyen du courant électrique. John Rudolphus et Johannes Harden, à Stockholm. — (Br. allemand 123692, du 28 février 1900.)

Le procédé consiste à faire agir simultanément sur le charbon à graphiter un courant chauffant de faible tension sous forme de courant alternant (25 à 100 alternations par seconde et un courant alternant de haute tension (5 000 alternations par seconde au moins).

De cette manière la transformation du charbon en graphite s'obtient plus rapidement que par le procédé usuel ; on peut opérer en outre sur des quantités plus grandes de charbon à la fois.

Appareil pour la purification et l'enrichissement des saumures destinées à être électrolysées. James Hargreaves, à Farmvorth-in-Widnes. — (Br. américain 652846. — 29 août 1898. — 3 juillet 1900.)

Voir le dessin qui accompagne le brevet.

Séparation diamagnétique. T. J. Mayer, à Washington D. C. — (Br. américain 653342. — 26 septembre 1899. — 10 juillet 1900.)

Les parties diamagnétiques d'un mélange peuvent être séparées en plaçant le mélange dans un champ magnétique de telle façon que les parties attirables soient amenées en un point faible du champ.

Séparation électrostatique. T. J. Mayer, à Washington D. C. — (Br. américain 653343. — 2 décembre 1899. — 10 juillet 1900.

Le mélange, renfermant des parties présentant une capacité électrostatique spéciale, est passé par un champ traversé par des décharges d'électricité statique.

Voir la figure qui accompagne le texte.

Séparation diamagnétique. J. T. Mayer, à Washington. — (Br. américain 653344. — 2 décembre 1899. — 1er juillet 1900).

Ce brevet n'est qu'une variante, résultat de la combinaison des deux brevets précédents. Il en est de même des brevets 653345 et 653346.

Traitement des minerais en vue de l'extraction des métaux précieux. C. P. Tatro et G. Delius, à Seattle, Wash. — (Br. américain 653325. — 4 octobre 1899. — 10 juillet 1900.)

Les minerais sont finement pulvérisés puis traités par une solution renfermant du sel marin, de la chaux caustique, une petite quantité de brome, du spath fluor et du salpêtre. Cette solution dissout les métaux précieux et ces derniers sont ensuite précipités électrolytiquement.

Procédé pour extraire l'or des solutions de cyanure renfermant ce métal. W. A. Caldecott, à Johannesburg. — (Br. américain 654437. — 31 janvier 1898. — 24 juillet 1900.)

Ce procédé consiste à traiter les solutions par un mélange de copeaux de zinc et de plomb.

Procédé de préparation de carbure de baryum. Claude Limb, dit Claudius, à Lyon. — (Br. américain 680050. — 3 mai 1900. — 6 août 1901.)

On soumet à une température élevée, telle que celle obtenue dans un four électrique, un mélange de sulfure de baryum, de charbon et d'un métal capable de former un sulfure stable à la température requise.

Raffinage électrolytique du plomb. A. G. Beth, à Lansingburg, N.-Y. — (Br. américain 679824. — 12 octobre 1900. — 6 août 1901.)

On se sert comme anode du plomb à raffiner et comme électrolyte d'une solution de sel plomb renfermant un acide du fluor. La cathode est relativement infusible et on en détache le plomb raffiné par fusion.

Production de sulfate de cuivre. H. Palas et Félix Cotta, à Marseille. — (Br. américain 679985. — 11 juillet 1899. — 6 août 1901.)

Ce procédé consiste en principe à faire passer un courant électrique dans un système formé d'une anode en cuivre et d'une cuve à diaphragme alimentée avec une solution de sulfate alcalin. Dans certains cas le diaphragme peut être creux et renfermer le même électrolyte.

Production électrolytique de métaux. C. W. Roeppner, à Philadelphie. — (Br. américain 679997. — 14 novembre 98. — 6 août 1901.)

Dans ce procédé on traite par un courant électrique un bain renfermant des sulfures métalliques et des composés métalliques plus fusibles susceptibles de former des sulfures avec le soufre à l'état naissant. Le courant employé est juste suffisant pour décomposer les sulfures métalliques ; au fur et à mesure que le métal se dépose à la cathode, on ajoute au bain du composé métallique fusible.

Procédé de préparation de sels de plomb par l'électrolyse. Le Grand C. Tirbits, à Hoosick, N.-Y. — (Br. américain 675455. — 6 mars 1894. — 4 juin 1901.)

On peut obtenir des joignants colorés en dissolvant électrolytiquement dans une solution alcaline une électrode faite de plomb et de cuivre et faisant passer dans l'électrolyte un courant d'acide carbonique.

Procédé de préparation électrolytique de blanc de plomb. Le Grand C. Tibbits, à Hoosick, N.-Y. — (Br. américain . — 25 février 1899. — 4 juin 1901.)

Ce procédé consiste à faire passer un courant électrique par une anode formée de plomb et d'une autre substance conductrice non soluble, l'électrolyte consistant en un bain alcalin renfermant une substance telle que l'acide oxalique, susceptible de dégager de l'acide carbonique et la cathode étant formée d'une substance insoluble.

Production de blanc de plomb par électrolyse. E. D. Chaplin, Winchester et H. G. Halloran, à Boston.

Dans un électrolyte renfermant du nitrate de sodium et du chlorure de sodium, on dissout électrolytiquement une anode de plomb, le chlorure de plomb formé est transformé en oxychlorure par oxydation, et dans la dissolution (1) on précipite de l'hydrocarbonate de plomb par addition de carbonate de sodium.

Electrolyse des sels de métaux alcalins. Moore Electrolytic Company, à Boston Mass. — (Br. américain 680191. — 22 octobre 1897. — 6 août 1901.)

Dans ce procédé on se sert d'une cathode spongieuse non immersée ; l'électrolyte passe continuellement à travers un diaphragme poreux non conducteur, les métaux alcalins qui se déposent dans les pores de la cathode, celle-ci touchant la face extérieure du diaphragme, sont transformés en hydrates par l'eau de l'électrolyte.

PRODUITS CHIMIQUES

Procédé de fabrication de cyanures alcalins au moyen de matériaux contenant du cyanogène. Paul Mascow, à Nixdorf. — (Br. allemand 122825, du 13 juin 1900.)

Les matériaux en question — masse provenant de la purification du gaz d'éclairage et ferrocyanure brut — renfermant des sulfures alcalins, du soufre, des sulfocyanures, des cyanates qui sont solubles dans l'ammoniaque liquide, et des ferrocyanures, des ferricyanures, des cyanures d'autres métaux, de même que des carbonylcyanures, qui sont insolubles dans l'ammoniaque. Le nouveau procédé est basé sur le fait que les cyanures alcalins sont solubles dans l'ammoniaque liquide et utilise cette propriété pour extraire le cyanogène des produits bruts qui en renferment en transformant préalablement les cyanures alcalins en cyanures métalliques insolubles dans l'ammoniaque.

A cet effet, l'inventeur emploie des métaux réducteurs — fer, potassium, zinc — ou leurs oxydes ou carbonates en présence de charbon.

Les matériaux à traiter sont mélangés avec les corps réducteurs et le mélange est porté au rouge à l'abri de l'air ou dans l'atmosphère d'un gaz qui ne décompose pas les cyanures alcalins. La masse fondue est refroidie à l'abri de l'air et épuisée par l'ammoniaque liquide qui dissout les cyanures alcalins. Il est essentiel d'opérer à l'abri de l'humidité.

Procédé de fabrication d'acide sulfurique. Jean Potut, à Paris. — (Br. allemand 122920, du 6 mars 1900.)

Dans les procédés actuellement en usage pour la fabrication de l'acide sulfurique, l'acide nitrique pulvérisé introduit dans les chambres de plomb ne se mêle pas intimement au gaz sulfureux, et arrive trop tôt au contact de l'acide sulfurique qui se trouve au fond et ne remplit, pas de ce fait, sa fonction d'oxydant. On évite ces inconvénients en introduisant l'acide nitrique dans le tuyau intercalé entre la tour Glover et la chambre de plomb et le pulvérisant à l'aide d'un jet de vapeur.

Procédé pour séparer le fluorure de silicium des gaz qui en contiennent. Julius et Reich, à Vienne, Autriche. — (Br. allemand 123885, du 22 septembre 1899.)

Le procédé consiste à faire passer les gaz sur les hydrates de terres alcalines à l'état solide qui absorbent le fluorure de silicium. De cette manière, on peut rendre inoffensif les gaz résultant de la fabrication des superphosphates.

Procédé de concentration continue de l'acide sulfurique en vase de fonte. The Clayton aniline C°, à Clayton-Manchester. — (Br. allemand 123609, du 15 février 1899.)

L'acide sulfurique à concentrer est amené en courant continu dans une grande quantité d'acide sul-

(1) Les oxychlorures de plomb sont généralement insolubles.

furique contenant au moins 90 à 93 % H^2SO^4 et chauffé dans un vase en fonte. En même temps, on soutire continuellement par la partie inférieure du vase une quantité d'acide concentré telle que le niveau dans le vase reste constant. Pour la description de l'appareil, voir le brevet original.

Procédé de préparation de sulfates doubles basiques de titane. Francis Mudie Spence, David Dick Spence et Howard Lpence, à Manchester. — (Br. allemand 123860, du 27 mai 1899.)

On obtient des sulfates basiques doubles de titane de la formule générale Ti $O^2SO^3 + X^2SO^4$ (où X = métalalcalin) en faisant fondre des matières contenant de l'acide titanique avec un bisulfite alcalin, reprenant la masse fondue par l'eau chaude ou froide en présence d'au moins 00 % SO^3 libre ou faiblement combiné et évaporant le liquide filtré jusqu'à la densité de 1,4.

On peut aussi traiter les matières contenant de l'acide titanique et faciles à désagréger par l'acide sulfurique en excès, et à ajouter au liquide filtré un sulfate alcalin en quantité suffisante pour former un composé répondant à la formule donnée plus haut, et évaporer le mélange à la densité de 1,4. Les sels obtenus, qui sont cristallisés, peuvent être employés comme mordants.

Procédé de fabrication d'acide chlorhydrique exempt d'acide sulfurique. E. Scheuer, à Linden, près Hanovre. — (Br. allemand 123861, du 5 décembre 1900.)

L'acide chlorhydrique débarrassé des composés d'arsenic ou non et amené préalablement à la concentration voulue, est introduit en courant continu dans une solution de chlorure de magnésium portée à une température supérieure au point d'ébullition de l'acide chlorhydrique. Il passe de l'acide chlorhydrique exempt d'acide sulfurique.

Procédé de fabrication d'oxydes, notamment d'oxydes caustiques au moyen de sels halogénés ou oxygénés correspondants. Edouard Bremfelder, à Charlottenburg. — (Br. allemand 123862, du 8 août 1900.)

Les sels mélangés de charbon, coke, etc. sont traités, dans les générateurs de gaz d'eau, alternativement par la vapeur d'eau et l'air. Les acides sont entraînés par le courant gazeux et les oxydes restent dans le générateur.

Procédé pour éliminer les composés sulfurés des produits de la distillation du goudron de houille. Friedrich Daub, à Harlem, Hollande. — (Br. allemand 123053, du 28 juin 1900.)

Pour détruire les composés sulfurés — thiopène, ses homologues et ses dérivés — contenus dans le pétrole, un procédé a été breveté en Amérique (br. 640918) consistant à chauffer le produit à l'état de vapeur avec l'oxyde de carbone. L'auteur du présent brevet étend ce procédé aux produits de la distillation de la houille.

Procédé pour extraire des paraffines du goudron de houille brune. Robert Pauli, à Berlin. — (Br. allemand 123101, du 8 août 1900.)

Le goudron est dissous, à l'autoclave, dans l'alcool bouillant et la solution alcoolique est refroidie. Les paraffines se déposent à l'état cristallin.

Procédé pour obtenir de l'oxyde de plomb à l'aide de minerais de plomb sulfurés. Ambrose George Fell, à New-York. — (Br. allemand 123222, du 30 août 1900.)

Le minerai est d'abord grillé en présence d'oxyde de plomb pour former du sulfate basique de plomb, lequel est décomposé à chaud par un alcali caustique avec formation d'oxydes de plomb. Le produit ainsi obtenu est épuré par l'eau chaude pour éliminer le sulfate alcalin. Les oxydes de plomb sont dissous dans une lessive alcaline caustique, et la solution est réduite à chaud par du plomb métallique. Il se forme du monoxyde de plomb qui cristallise.

Procédé de lixivation de minerais d'étain, de silicates ou de scories d'étain. Braudenburg et Weyland, à Kempen. — (Br. allemand 123674, du 22 janvier 1901.)

Les scories d'étain concassées et moulues sont versées dans une solution bouillante d'un bisulfate alcalin. Le silicate alcalin se décompose instantanément avec dégagement d'hydrogène, et la masse entière se prend en une gelée par suite de la mise en liberté de silice. La solution est débarrassée de la silice par le filtre pressé et précipitée par l'hydrogène sulfuré, ou soumise à l'électrolyse pour séparer l'étain.

Procédé de fabrication de soude cristallisée. Joseph Künstner, à Obersedlitz. — (Br. allemand 124405, du 18 mars 1900.)

On obtient la soude à l'état de petits cristaux, en pulvérisant à l'aide d'air comprimé, une lessive suffisamment concentrée.

Procédé d'obtention de fluorène. Actien-Gesellschaft für Theer und Erdöl-Industrie, à Berlin. — (Br. allemand 124150, du 28 juillet 1900.)

Pour extraire le fluorène du mélange d'hydrocarbures qui en contient, on fait fondre ceux-ci à la température de 260 à 300° avec de la potasse caustique on sépare le dérivé potassique de fluorène, en décantant les hydrocarbures liquides et on met en liberté le fluorène par l'action de l'eau.

Procédé pour éliminer les impuretés empyreumatiques de l'acide acétique brut. Joh. Behrens, à Brême. — (Br. allemand 124233, du 10 juin 1900.)

Pour éliminer les impuretés empyreumatiques de l'acide acétique, on fait passer les vapeurs de celui-ci mélangées d'air ou d'oxygène, sur des corps de contact fonctionnant comme transmetteurs d'oxygène. Les impuretés sont oxydées, tandis que les vapeurs acides ne sont pas attaquées. Comme corps de contact, on emploie du platine, de l'amiante platinée, du peroxyde de manganèse, du cuivre finement divisé, etc.

Procédé de fabrication de carbures. Christian Diesler, à Koblenz. — (Br. allemand 125209, du 20 août 1898.)

Les carbures sont fabriqués à l'abri de l'air et sans pression, ce qui aurait pour résultat d'augmenter le rendement. A cet effet on fait le vide dans le vase qui contient les matériaux, et on y introduit ensuite de l'acide carbonique sous pression, ou bien on additionne le charbon de carbonates, pour que l'acide carbonique mis en liberté produise une pression à l'intérieur du vase.

Procédé d'obtention de solutions de chlorure de zinc techniquement pures au moyen de lessives de chlorure de zinc souillées de sel marin. Friedrich Kaeppel, à Mannheim. — (Br. allemand 124406, du 14 mars 1900.)

Le sel marin est éliminé en faisant passer dans la lessive de chlorure de zinc un courant de gaz chlorhydrique, ou l'additionnant d'acide chlorhydrique suffisamment concentré et saturant l'acide en excès par le carbonate ou l'oxyde de zinc, ou le zinc métallique.

Procédé de purification et de déshydratation de l'éther. Hermann Timpe, à Berlin. — (Br. allemand 124230, du 31 janvier 1901.)

Pour éliminer l'alcool et l'eau, on traite l'éther brut à la température ordinaire par l'acide sulfurique à 30 jusqu'à 50 $^0/_0$.

Appareil pour la production des bisulfites alcalins. G. A. Stebbins, à Watertown N. Y. — (Br. américain 681586. — 5 septembre 1900. — 27 août 1901).

Le dessin qui accompagne le texte de ce brevet est absolument nécessaire pour sa compréhension.

Utilisation de la liqueur sulfitique ayant servi à la préparation de la pulpe de bois. Alexandre Mitscherlich, à Freiburg. — (Br. américain 681241. — 28 juillet 1893. — 27 août 1901.)

La liqueur sulfitique est additionnée de chaux qui précipite tout le fer présent, puis dialysée de façon à obtenir dans la partie qui dialyse un corps fermentescible, dans l'autre, un corps non hygroscopique possédant des propriétés adhésives et tannantes.

Préparation d'un coagulant. Isa H. Jewell, à Chicago. — Br. américain 681882. — 30 août 1900. — 3 septembre 1901.)

On ajoute du carbonate de sodium à une solution de sulfate d'alumine, on sépare le précipité auquel on ajoute de nouveau du carbonate de sodium, puis on sèche.

Préparation d'acide sulfurique anhydre. Verein Chemische Fabrik, à Mannheim. — 20 août 1898. — 3 septembre 1901.)

Sur des pyrites en train de se griller on envoie de l'air sec, les gaz qui résultent de cette opération sont envoyés, à leur température de formation, sur des substances de contact appropriées. La température étant maintenue aux environs de 600 à 700° C.

Préparation de cyanures. S. Zuckschwerdt, à Leopoldshall. -- (Br. américain 682311. — 4 juin 1900. — 10 septembre 1901.)

On chauffe du charbon et un alcali en présence d'ammoniac, puis on sépare les gaz du charbon qu'on traite par une solution alcaline, puis sèche à l'abri de l'air.

Procédé de préparation de silicates alcalins. F. P. Van Denbergh, à Buffalo N. Y. — (Br. américain 677906. — 3 août 1900. — 9 juillet 1901.)

Ce procédé consiste à fondre un mélange de chlorure de sodium et de silice, puis à électrolyser de façon à chasser le chlore et obtenir un ortho-silicate de sodium suivant l'équation :

$$4NaCl + SiO^2 + O^2 = SiO^4Na^4 + 2Cl^2.$$

Pour en faciliter la fusion, le mélange pourra être additionné d'un peu de chlorure de potassium.

Procédé de préparation de sulfure de sodium et de lithopone. The Grasselli Chemical C°, à Cleveland Ohio. — (Br. américain 680603. — 21 novembre 1900. — 13 août 1901.)

Ce procédé consiste à mélanger, en proportions convenables, des solutions de sulfate de zinc, sulfate de sodium et sulfure de baryum.

Appareil pour la concentration de l'acide sulfurique. J. L. Kessler, à Clermont-Ferrand. — (Br. américain 680867. — 12 novembre 1900. — 20 août 1901.)

Cet appareil se compose essentiellement d'un four en maçonnerie et d'une tour dans laquelle se dirigent les produits de la combustion, après avoir passé sur des plateaux de concentration. Le brevet est accompagné d'une coupe de l'appareil.

Appareil et procédé pour la fabrication de l'acide nitrique. Chemische Fabrik Rhenania, à Aix-la-Chapelle. — (Br. américain 681085. — 5 mars. — 20 août 1901.)

Dans cet appareil, on soumet à une température convenable, un mélange de nitrate et d'acide sulfurique. Ce mélange est ensuite porté à une température plus élevée, après avoir été additionné de bisulfate.

CÉRAMIQUE. — VERRES

Procédé de production de miroirs de cuivre sur verre. Heiskoff et Cie, à Morchenstern, Bohême. — (Br. allemand 124710, du 29 avril 1900.)

Pour obtenir un miroir de cuivre sur verre, on plonge le verre dans un bain formé par un sel de cuivre en solution alcaline, additionné de chlorure de zinc et d'un agent réducteur — sucre de canne, glycérine, aldéhyde formique, etc. L'addition d'une solution d'un sel d'or ou de platine au bain, augmente la solidité du miroir.

Procédé pour augmenter la résistance des objets en terre réfractaire. Albert Gardner Clark, à Cincinnati, Etats-Unis. — (Br. allemand 124541, du 30 janvier 1900.)

Pour augmenter la résistance des objets en terre réfractaire, on les recouvre d'une matière fusible — silicate de soude — et d'une matière basique — magnésie — et on chauffe pour fixer la base sur l'alumine.

CHAUX. — CIMENTS. — MATÉRIAUX DE CONSTRUCTION

Procédé de production de ciments métalliques. Henri Iscovesco, à Paris, et Arthur Dvorzak, à Riga. — (Br. allemand 123295, du 1[er] avril 1900.)

On prépare ces ciments en chauffant un mélange de minerai (minerai de fer), de graphite et de soufre dans les proportions de 28 : 2 : 40.

Procédé de fabrication de marbre artificiel. Immobilien-und-Hypotheken-Commissionsbank-Gesellschaft, à Cologne. — (Br. allemand 125006, du 29 septembre 1900.)

Sur un support à surface unie, on étend une masse composée de ciment, de gypse etc., et colorée de manière à reproduire la couleur fondamentale du marbre. La plaque ainsi obtenue est cassée et reconstituée ensuite au moyen de mortiers diversement colorés.

Procédé de production d'une masse plastique. Joseph Mensik, à Deutschbrod, Bohême. — (Br. allemand 123815, du 12 novembre 1899.)

On mélange parties égales de caséine et de résine en solution, on y ajoute des matières végétales ou animales finement pulvérisées, et de l'aldéhyde formique pour coaguler la caséine.

CELLULOSE. — PAPETERIE

Procédé de fabrication de papier imperméable aux solutions. Carl Dreher, à Fribourg en Brisgau. — (Br. allemand 122886, du 15 mai 1900.)

Les feuilles de papier sont apprêtées au moyen de résine, de savon contenant de la résine libre, de l'huile de lin, de la cire et de la cérésine. Le savon est préparé au moyen de phénanthrène.

Procédé de production d'hydrocellulose au moyen de cellulose. Fabrik Chemischer Präparate Richard Stahmer, à Hambourg. — (Br. allemand 123121, du 2 mars 1900.)

On introduit la cellulose dans l'acide acétique glacial contenant du chlore libre, et on chauffe à la température de 60 à 70°, en remuant le mélange. L'hydrocellulose ainsi obtenue servirait de point de départ pour la fabrication de la cellulose acétylée et de la cellulose nitrée.

Procédé de production d'hydrocellulose. Fabrik Chemischer Präparate Richard Stahmer, à Hambourg. — (Br. allemand 123122, du 2 mars 1900.)

La cellulose est traitée, à la température de 60 à 70°, par l'acide chlorhydrique additionné d'une quantité de chlorate de potasse suffisante pour transformer la cellulose en oxycellulose. Cette addition de chlorate a pour effet de donner à l'hydrocellulose des propriétés particulières. Elle présente une poudre blanche, très réfractaire à l'action des acides et des alcalis, et pouvant par conséquent être employée pour la fabrication d'objets inattaquables par les acides et les alcalis.

Procédé de fabrication de papier imperméable aux solutions. Carl Dreher, à Fribourg-en-Brisgau. — (Br. allemand 123297, du 5 octobre 1900. — Addition au br. 122886, du 15 mai 1900.)

A la place du savon au phénanthrène employé dans le procédé décrit dans le br. 122886, on peut se servir de savons de résine additionnés d'autres hydrocarbures aromatiques — naphtaline, anthracène brut, etc.

Procédé de fabrication de cellulose au moyen de paille. Ludwig K. Böhm, à New-York, Etats-Unis. — (Br. allemand 124556, du 5 août 1900.)

Avant d'être traitée par la soude caustique, la paille est soumise à la cuisson avec de l'acide acétique étendu. L'acide acétique est employé en outre pour neutraliser la paille après sa cuisson avec la soude caustique, et aussi pour décomposer le chlorure de chaux employé pour le blanchiment du produit.

Procédé pour recouvrir des objets de n'importe quelle forme d'une couche de papier. C. Riesler, à Fribourg-en-Brisgau et R. Hundhausen, à Berlin. — (Br. allemand 124554, du 26 octobre 1900.)

La pâte de papier délayée dans l'eau et additionnée de colle, de matières colorantes, etc., est appliquée sur les objets au moyen d'un pulvérisateur et les objets sont ensuite séchés.

Procédé pour rendre ingnifuge le bois, le papier, etc., Stefan Nickelmann, à Charlottenburg. — (Br. allemand 124409, du 15 mars 1900.)

Le sulfate d'ammoniaque employé pour rendre ingnifuge le bois, le papier, etc. est hygroscopique. Pour parer à cet inconvénient, on peut l'employer sous forme de sel double — sulfate double de magnésie et d'ammoniaque, etc.

Procédé pour rendre le parchemin végétal propre à être employé pour l'écriture et le dessin. Ballzer Piepgras, à Düsseldorf. — (Br. allemand 124638, du 4 mai 1900. — Addition au br. 110268, du 28 décembre 1898.)

Le papier parchemin est traité par un mélange de gélatine et de glycérine. A la place de la glycérine, on peut aussi employer du chlorure de magnésium ou un sel qui contient du chlorure de magnésium.

Papier sensible pour photographie. R. B. West, à Guilford-Connecticut. (Br. américain 674227 — 26 février. — 14 mai 1901.)

Ce papier est sensibilisé au moyen d'une solution aqueuse renfermant du nitrate mercureux et du lactate de fer.

Colle à la caséine. W. A. Hall, à Bellows Fall. — (Br. américain 684545. — 26 février 1901. — 15 octobre 1901.)

Cette colle est formée d'un mélange de caséine, phosphate de soude, sulfite de soude et chaux.

Colle à la caséine. Thomas A. Haynes, à Hoboken N. Y. (Br. américain 684985. — 17 juillet 1900. — 22 octobre 1901.)

Cette colle qui peut être employée dans les manufactures de papier, par exemple, est formée d'un mélange de caséine alcaline et de savon de résine.

AMIDON. — SUCRE. — GOMMES

Procédé pour extraire le sucre à l'état cristallin des sirops souillés d'impuretés et provenant de la fabrication du sucre brut ou du raffinage du sucre. Arthur Baermann, à Berlin. — (Br. allemand 122123, du 6 mars 1900.)

On traite le sirop impur ou la mélasse dans un appareil vide chauffé à 96°, par 5 % environ de sucre en poudre sec, et, après avoir cessé de chauffer, on laisse descendre lentement la température à 75° en augmentant le vide dans l'appareil et puis on chauffe et on laisse refroidir alternativement jusqu'à ce que le sucre ait cristallisé en quantité suffisante. La masse sucrée obtenue est soumise à l'action du centrifuge à chaud (75°) pour éliminer le sirop qui n'est pas visqueux à cette température.

Gomme pouvant remplacer le caoutchouc. P. Ellis et A. W. Werner, à Carson. — (Br. américain 685038. — 16 mai. — 22 octobre 1901.)

Les *feuilles* et tiges des *chrysotamus* Begelovia sont écrasées, puis traitées par un carbure d'hydrogène ou du sulfure de carbone, après évaporation du solvant on obtient une gomme élastique susceptible de remplacer le caoutchouc.

ALCOOLS. — PRODUITS FERMENTÉS. — FERMENTS. — VINAIGRE

Procédé de production de levure sans fermentation lactique Max Bücheler, à Weihenstephan, près Freising. — (Br. allemand 123437, du 22 juin 1900.)

Les sels organiques contenus dans les moûts, surtout dans les moûts de pommes de terre, sont décomposés par des acides minéraux en quantité suffisant exactement pour neutraliser les bases et mettre en liberté les acides organiques. Les moûts ainsi traités sont additionnés de levure à la température usuelle, sans avoir recours à la fermentation lactique ni à l'addition d'acides minéraux.

Procédé de fabrication de vinaigre de fermentation au moyen d'air comprimé. Karl Gotthart Witthoff, à Riga. — (Br. allemand 122121, du 12 décembre 1899.)

Les matières servant à la fabrication du vinaigre sont saturées en vase clos d'air comprimé, envoyées ensuite, au moyen d'air comprimé, dans la cuve à vinaigre, et y sont maintenues sous pression.

PRODUITS ALIMENTAIRES. — BOISSONS

Procédé de séchage de poissons et de viande. Wilhelm Müller, à Breslau et William Boswell Prietsch, à Berlin. — (Br. allemand 123345, du 8 mars 1900.)

Pendant le séchage, les pièces de viande sont soumises à une tension, ce qui a pour résultat d'augmenter leur surface et d'accélérer la dessiccation.

Obtention d'un aliment au moyen de sang. Max Dietrich, à Friedrichsberg. — (Br. américain 684978. — 26 octobre 1898. — 22 octobre 1901.)

Le sang est additionné de chaux vive, le liquide clair séparé du précipité formé est additionné de phosphate de chaux, puis d'une quantité de son suffisante pour former une pâte épaisse qu'on sèche.

CIRES. — RÉSINES. — VERNIS. — CAOUTCHOUC

Procédé pour liquéfier et filtrer les résines, cires, etc. Bernhard Meyer, à Leipsick-Gohlis. — (Br. allemand 122435, du 6 octobre 1900)

On chauffe les matières à traiter dans un récipient approprié et on y laisse descendre un filtre chargé de poids qui sépare les parties liquides et les parties solides.

Procédé de vulcanisation d'objets creux en caoutchouc. Henri Hamet, à Paris.

Les objets à vulcaniser sont placés dans des moules appropriés pouvant être chauffés extérieurement et fabriqués au moyen de feuilles métalliques repoussées. L'agent de vulcanisation est introduit sous pression et chaud à l'intérieur des moules.

Procédé de production d'un vernis au moyen d'une huile grasse et de résine de copal. Aug. Philips Bferregaard, à Brooklyn, Etats-Unis. — (Br. allemand 123147, du 26 juillet 1899.)

Le copal est chauffé en même temps que l'huile jusqu'à fusion, les deux substances sont mélangées et chauffées jusqu'à ce que le vernis ait acquis les propriétés voulues.

Procédé de fabrication de vernis. Eduard Hecht, à Vienne. — (Br. allemand 124427, du 21 décembre 1900.)

On fait dissoudre, à la température de 250°, les résines dures dans les acides gras de l'huile de bois chinoise seuls ou combinés à l'huile de bois ou à d'autres huiles siccatives.

Procédé d'oxydation ou de dessiccation d'huiles siccatives et de vernis contenant des huiles. F. M. Grumbacher, à Charlottenburg. — (Br. allemand 124519, du 15 novembre 1900.)

Les huiles contenues dans des capsules plates sont introduites dans des récipients appropriés et exposées à l'action de l'air surchauffé.

A la place de l'air, on peut employer l'oxygène.

ESSENCES. — PARFUMS

Procédé de production de vanilline au moyen d'aldéhyde protocatéchique. Rudolf Sommer, à Vienne. — (Br. allemand 122850, du 3 janvier 1900.)

On traite l'aldéhyde protocatéchique, en présence ou en l'absence d'alcalis, par le sulfate diméthylé. L'emploi de ce sulfate comme agent de méthylation augmente le rendement en vanilline et fournit un produit presque complètement pur.

Procédé de préparation d'isochavibétol. César Pomeranz, à Vienne. — (Br. allemand 123051, du 14 mars 1900. Addition au brevet 119253, du 3 janvier 1900.)

Dans le procédé décrit dans le brevet principal, on remplace l'éther méthylique de l'éthoxyeugénol par l'éther méthylique d'autres oxyeugénols alcoylés.

Procédé de production de cyclocitral. Haarmann et Reimer, à Holzminden. — (Br. allemand 123747, du 6 novembre 1900. Addition au brevet 75062, du 8 septembre 1893.)

Pour transformer le citral en cyclocitral, on peut utiliser les produits de condensation du citral avec les amines. Le citral se condense facilement avec les amines primaires ou avec les substances qui renferment un groupe amine libre. En traitant les mélanges de citral et d'amine par les acides concentrés, on obtient facilement les produits de condensation du cyclocitral. De ceux-ci, il est facile de retirer le cyclocitral.

Procédé de préparation d'éther citralidénacétoacétique (éther pseudoïononecarbonique). Haarmann et Reimer, à Holzminden. — (Br. allemand 124227, du 31 mars 1898.)

Le citral se combine à l'éther acétoacétique pour former l'éther citralidènacétoacétique aliphatique. Il suffit pour cela de traiter le mélange de ces deux substances par l'anhydride acétique, l'acétate de soude et l'acide acétique glacial. Le produit de la réaction se transforme à la distillation, même sous pression réduite, en un corps isomère. Mais on peut éliminer les impuretés par un faible courant de vapeur ou purifier le produit par distillation fractionnée dans un courant de vapeur. L'éther citralidènacétoacétique aliphatique (c'est-à-dire non altéré par l'ébullition) est transformé par l'action des acides concentrés en un éther cyclique qui, saponifié et dédoublé, fournit de la β-ionone.

Procédé d'extraction d'aldéhydes des mélanges qui en renferment. Chemische fabrik von Heyden, Actien-gesellschaft, à Radebeul, près Dresde. — (Br. allemand 124229, du 2 septembre 1900.)

Le mélange des matières contenant des aldéhydes est intimement mélangé à un sel alcalino-terreux d'un acide amidocarboné ou amidosulfoné. Les composés que l'aldéhyde forme avec ces sels sont peu solubles et se précipitent presque entièrement. Dans la plupart des cas, on peut isoler l'aldéhyde en distillant ces composés dans un courant de vapeur. Dans d'autres cas, les composés doivent préalablement être traités par un acide.

Procédé de préparation d'éthoxyisoeugénol (éther propénylpyrocatéchinéthoxyméthylique). César Pomeranz, à Vienne. — (Br. allemand 122701, du 3 janvier 1900.)

Pour préparer l'éthoxyisoeugénol $C^6H^3(CH = CH.CH^3) = (OCH^2OC^2H^5) = OH$ (1 : 3 : 4), on fait chauffer du safrol sous pression à 150° avec de la potasse alcoolique. Il y a transposition intramoléculaire du safrol en i-safrol en même temps que fixation d'alcool éthylique.

L'éthoxyisoeugénol peut être employé comme matière première pour la fabrication de parfums.

OH

$C^2H^5.O.CH^2.O-$ [benzene ring]

$CH = CH.CH^3$

EXPLOSIFS

Poudre sans fumée. W. Kent, à Chicago. — (Br. américain 675472. — 28 septembre 1900. — 4 juin 1901.)

Cette poudre est constituée par un mélange de parties à peu près égales de picrate d'ammoniaque et de nitrate de baryum, additionné de 15 % d'acide picrique.

Nouvel explosif. E. Dickson, à Swanton, représentant Robin Hood Powder C°. — (Br. américain 678360. 18 octobre 1900. — 16 juillet 1901.)

Cet explosif est composé de picrate de potassium 15,5, nitrate de baryum 39,5, picrate d'ammonium 35,5, farine 10,75, noir de lampe 0,25 et ferrocyanure de potassium 0,50. Cet explosif est réduit en grains qu'on recouvre ensuite d'une couche de pétrole préalablement traité par l'acide nitrique, l'acide sulfurique et l'ammoniaque.

Nouvel explosif. C. H. Coy, à Boston. — (Br. américain 681908. — 10 octobre 1900. — 3 septembre 1901.)

A un mélange de nitrate de sodium et de charbon on ajoute un hydrocarbure volatil, puis de l'eau bouillante, le mélange est chauffé et trituré, puis finalement additionné de soufre.

Nouvel explosif. Adam C. Girard, à Paris. — (Br. américain 683116. — 3 février 1900. — 24 septembre 1901.)

Dans une huile convenable on forme du picrate de potassium, puis on ajoute du perchlorate de potassium et du nitronaphtalène.

ECLAIRAGE

Composition pour lumière à incandescence. Charles Clamond, à Paris. — (Br américain 684192. 29 juillet. — 8 octobre 1901.

Consiste dans l'emploi des sels de zinc, thorium et cerium.

Manchon à incandescence. W. H. Birchmore et C. A. Collins, à New-York. — (Br. américain 684493. — 14 mars 1900. — 15 octobre 1901.)

L'étoffe combustible constituant le support des oxydes est d'abord imprégnée d'une solution obtenue en dissolvant de la magnésie dans de l'oxychlorure de zinc, on brûle ensuite et passe une couche d'une solution d'oxydes métalliques terreux.

Composition pour lampes électriques. Walther Nernst, à Gottingen, représentant George Westinghouse, à Pittsburg Pa. — (Br. américain 685729. — 24 août 1899. — 29 octobre 1901.)

Cette composition est constituée par un mélange de 80 parties d'oxyde de zirconium et 20 parties des oxydes du groupe de l'yttrium. On peut, par exemple, prendre ces oxydes tels qu'on les trouve dans la gadolinite, ou bien ces mêmes oxydes après que l'on en a séparé les oxydes du groupe du cérium.

Compositions pour lampes électriques. W. Nernst, représentant G. Westinghouse, à Pittsburg Pa. — (Brevets américains 685730, 685732, 685733. — 29 octobre 1901.)

Ces compositions sont constituées par les mélanges suivants : oxyde de zirconium 85 parties, oxyde d'yttrium 15 parties. Oxyde de zirconium 80 parties, oxyde d'orbium 10 parties, oxyde d'yttrium 10 parties. Oxyde de zirconium environ 80 parties et 20 parties des oxydes qui sont ordinairement présents dans les minerais d'yttrium.

CUIRS. — TANNERIE. — GÉLATINE. — ALBUMINE

Procédé de tannage de peaux au moyen d'un composé fluoré de chrome. Valentiner et Schwarz, à Leipsick-Plagwitz. — (Br. allemand 123556, du 7 février 1900.)

Pour éviter l'action nuisible que les composés chromés employés en tannerie exercent sur les peaux en attaquant plus ou moins les fibres, l'inventeur emploie un composé fluoré de chrome — fluorure de chrome — qui serait inoffensif.

Procédé de tannage rapide. Société Casimir Bez et ses fils, à Léran, Ariège, France. — (Br. allemand 123910, du 3 août 1900.)

Les peaux sont passées en bains de tannage contenant des quantités faibles, mais progressivement croissantes de matières tannantes. Les bains sont additionnés de sels minéraux, qui n'exercent aucune influence sur les peaux ni sur les matières tannantes, de manière à amener graduellement la densité des liquides à 20° Bé.

Procédé d'extraction d'albumine inaltérée des graines ou résidus végétaux. Heinrich Wulkan et Aloïs Schwarz, à Mähr-Ostrau. — (Br. allemand 124371, du 1er février 1900.)

Les graines et les résidus sont d'abord traités par des acides qui ne dissolvent pas l'albumine — acide sulfurique étendu, acide oxalique — mais qui s'emparent des matières colorantes et des sapides. Les produits lavés sont ensuite épuisés par l'acide chlorhydrique très étendu qui dissout l'albumine. De la solution obtenue, l'albumine est précipitée par neutralisation de l'acide chlorhydrique.

Procédé pour conserver leur brillant aux objets de gélatine noirs. Max Klett et Rudolf Speidel, à Langfuhr, près Danzig. — (Br. allemand 123814, du 20 novembre 1898.)

Avant d'être versées dans les moules, les solutions de gélatine sont additionnées d'hexaméthylène tétramine.

TANNAGE

Procédé de blanchiment du cuir. W. H. Krug, à Washington et E. H. Haley, à New-York. — (Br. américain 680334. — 8 mai. — 13 août 1901.

Ce procédé consiste à traiter le cuir, après les diverses opérations de tannage, par une solution alcaline renfermant plus de tannin que la solution ayant servi au tannage et un excès d'alcali suffisant pour blanchir le cuir que l'on plonge ensuite dans un bain acide.

Cuir artificiel. Fosslitch Leather C° Lynn Mess. — (Br. américain 680579. — 16 décembre 1899. — 13 août 1901.)

On obtient un cuir artificiel (?) en soumettant au battage des morceaux de cuir fibreux de façon à ouvrir et redresser les fibres de la surface tout en conservant leur structure puis en soumettant à la pression les morceaux de cuir ainsi préparés.

Procédé de traitement du cuir. L. Friedlaender, à Berlin. — (Br. américain 680604. — 10 juin 1899. 13 août 1901.)

Ce procédé consiste à immerger le cuir dans une solution de résine dans le sulfure de carbone ou un hydrocarbure quelconque.

Procédé de traitement des peaux destinées au tannage. L. Friedlaender, à Berlin. — (Br. américain 680605. — 10 juin 1899. — 13 août 1901.)

Les peaux préparées pour le tannage sont immergées dans une solution de résine dans le sulfure de carbone ou dans un hydrocarbure susceptible de dissoudre la résine.

Procédé de purification des liquides destinés au tannage. A. Thompson, à Paris et Emile Blin, à Nantes. — (Br. américain 671570. — 19 février 1900. — 9 avril 1901.)

D'après ce procédé on clarifierait et épurerait les liquides tannants en y ajoutant un alcaloïde du quinquina, cet alcaloïde pourrait être ensuite extrait du précipité qu'il aurait formé avec les matières étrangères de la liqueur tannante.

Procédé pour l'extraction des matières grasses de la laine. G. Peltzer, à Verviers. — (Br. américain 679777. — 10 mai 1900. — 6 août 1901.)

La laine est agitée avec du tétrachlorure de carbone. Une couche d'eau prévient l'évaporation du solvant.

Procédé d'extraction des matières grasses de la laine. H. F. Cutter, à East Lyme Conn. — (Br. américain 680963. — 2 février. — 20 août 1901.)

La laine est traitée par du naphte, essorée, puis soumise à l'action de la vapeur sèche dans un appareil à vide.

Procédé de traitement de la graisse de laine. John Hopkinson, à Bradford. — (Br. américain 680977. — 14 novembre 1899. — 20 août 1901.)

Les graisses sont traitées par une solution de soude caustique de façon à transformer en savon ce qui est saponifiable, puis on ajoute de l'alcool et du benzol, on sépare les deux couches qu'on distille à part ce qui permet d'extraire du savon, de la lanoline et des alcools gras qui sont d'excellents lubrifiants.

Procédé pour la purification de l'eau. William M. Jewell, à Chicago Illin. — (Br. américain 653739. — 15 mai 1891 (?). — 17 juillet 1900.)

Ce procédé consiste à électrolyser, au moyen d'une anode en fer, une solution de sel marin de façon à former de l'hydrate ferreux qu'on introduit dans l'eau à purifier, laquelle est ensuite filtrée.

Purification de l'eau. William M. Jewell, à Chicago Illin. — (Br. américain 653739, 653740 et 653745. — 29 juin 1898. — 17 juillet 1900.)

On soumet du fer à l'action de l'eau et de l'acide sulfureux ou carbonique, le sel obtenu est versé dans l'eau à purifier, puis on ajoute un précipitant tel que l'hydrate de chaux et on filtre.

Concentration et purification de la glycérine. Emile A. Ruch, à Paris. — (Br. américain 654023. — 23 décembre 1897. — 17 juillet 1900.)

On ajoute à la glycérine un acide susceptible de précipiter les bases métalliques, puis on chauffe en vase clos à 320° Fahrenheit et on entraîne les acides gras par un courant de vapeur à la même température.

Transformation de l'amidon en sucres fermentescibles. Alexander Classen, à Aix-la-Chapelle. — (Br. américain 654439. — 29 janvier. — 24 juillet 1900.)

L'amidon est traité en vase clos et à une température de 80° C. par une solution d'acide sulfureux, on ajoute ensuite de l'acide sulfurique et porte le mélange à une température de 110 à 120° C.

Transformation de la cellulose en sucre. Alexander Classen, à Aix-la-Chapelle. — (Br. américain 654518. — 29 janvier. — 24 juillet 1900.)

Ce procédé consiste à chauffer de 120 à 145° C. en vase clos la cellulose avec une solution renfermant de l'acide sulfureux et de l'acide sulfurique.

Appareil pour l'extraction de la graisse des laines. Walter Erben, à Philadelphie. — (Br. américain 654529 et 654530. — 14 mai. — 24 juillet 1900.)

Voir le dessin qui accompagne le brevet.

ENGRAIS. — AMENDEMENTS. — AGRICULTURE

Procédé de fabrication de fourrages ou des engrais au moyen de paille. Max Hecking, à Dortmund. — (Br. allemand 122740, du 20 septembre 1900.)

On fait absorber à la paille désagrégée des fourrages ou des engrais liquides. La paille désagrégée peut absorber cinq fois son poids d'eau.

Procédé de production d'un fourrage sec au moyen de marrons et de mélasse. Martin Raabe, à Königsberg. — (Br. allemand 122740, du 20 septembre 1900.)

Les marrons concassés sont imbibés de mélasse, la masse séchée est additionnée de racine, d'huile, etc., et pressée dans des moules.

Procédé de fabrication de superphosphates. Actiengesellschaft der chemischen Producten Fabrik Pommerensdorf, à Stettin. — (Br. allemand 122683, du 21 février 1900.)

Pour désagréger les phosphates on emploie généralement, à côté d'acide sulfurique, des solutions d'acide phosphorique. La nouvelle invention consiste à ajouter à l'acide sulfurique, au lieu de solutions d'acide phosphorique, des solutions de phosphate monocalcique obtenues en épuisant le superphosphate par l'eau. La concentration de l'acide sulfurique à employer est réglée sur la concentration de la lessive et aussi sur la désagrégation plus ou moins facile du phosphate. Ainsi, par exemple, au lieu de 100 parties d'acide sulfurique de 1,563 de densité, on peut employer 83,65 p. d'acide sulfurique de 1,71 de densité et 28 parties de lessive de superphosphate.

PRODUITS ORGANIQUES A USAGE MÉDICAL ET DIVERS

Perfectionnements apportés à la production d'éthers phénylglycineorthocarboniques. Chemische fabrik von Heyden, actiengesellschaft, à Radebeul, près Dresde. — (Br. allemand 122687, du 30 mars 1899.)

On obtient des éthers phénylglycine-o-carboniques acides en traitant l'acide anthranilique par des éthers chloracétiques ou des éthers anthraniliques par l'acide chloracétique.

Procédé de production de dérivés de résorcine insipides et insolubles dans le suc gastrique. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer et Cie, à Elberfeld. — (Br. allemand 128099, du 27 mars 1900.)

Des dérivés acides de l'aldéhyde dirésorcylméthylènesalicylique (résultant de l'action de 1 molécule d'aldéhydeméthylsalicylique halogéné sur 2 molécules de résorcine) se forment lorsqu'on soumet le produit à l'action d'agents permettant de fixer des radicaux d'acides.

Procédé de préparation de carbonate d'éthylènediamine. Chemische fabrik auf actien (vorm. E. Schering), à Berlin. — (Br. allemand 123048, du 1er juillet 1900.)

En faisant passer un courant d'acide carbonique dans l'éthylènediamine et refroidissant le produit, on obtient du carbonate d'éthylènediamine à l'état solide.

Procédé de production d'un composé soluble de caséine et d'acide phosphorique. Chemische fabrik Rhenania, à Aix-la-Chapelle. — (Br. allemand 123555, du 11 août 1900.)

La solution de caséine dans l'acide phosphorique très étendu est précipitée par un phosphate monobasique en solution aqueuse, et le précipité est lavé par une solution de phosphate pour éliminer l'acide phosphorique en excès.

Procédé de préparation d'anhydrides et de chlorures d'acides carbonés. Chemische fabrik von Heyden, actien gesellschaft, à Radebeul, près Dresde. — (Br. allemand 123052, du 29 août 1900.)

Le procédé est basé sur l'action des chlorures d'acides sulfonés aromatiques sur les sels secs des acides carbonés. La réaction a lieu suivant l'équation :

$$C^6H^5SO^2Cl + CH^3COONa = CH^3COCl + C^6H^5SO^3Na$$

$$C^6H^5SO^2Cl + 2\,CH^3COONa = (CH^3CO)^2O + C^6H^5SO^3Na + NaCl$$

La nouvelle méthode permet aussi de préparer les dérivés chlorés des acides oxycarbonés, dont les chlorures ne peuvent pas être obtenus au moyen de tri ou pentachlorure de phosphore.

Procédé de préparation d'éthers carbonés de la quinine et de la quinoïdine. Vereinigte chininfabriken Zimmer et Cie, à Francfort. — (Br. allemand 123748, du 30 janvier 1900. Addition au brevet 91370, du 18 décembre 1895.)

On peut employer comme matière première les sels alcaloïdes du quinquina contenant de l'eau, à la place des sels déshydratés (brevet 118352), en faisant agir les éthers formiques chlorés sur les sels en présence de pyridine.

Procédé pour extraire de l'acide ellagique pur des résidus de la fabrication de l'acide gallique. Adolphe Heinemann, à Magdebourg. — (Br. allemand 123128, du 4 novembre 1900.)

Les précipités que l'on obtient en traitant les solutions de tannin par les acides (inversion) et contenant de l'acide ellagique, sont lavés à l'eau, dissous dans les alcalis, et les solutions sont précipitées par un sel d'ammonium.

Procédé de fabrication de composés solides et solubles dans l'eau de caséine et d'acide bromhydrique ou d'acide iodhydrique. Chemische fabrik von Heyden, actiengesellschaft, à Radebeul, près Dresde. — (Br. allemand 124232, du 30 mai 1900.)

La caséine se combine à l'acide bromhydrique et à l'acide iodhydrique pour former des composés solubles, peu décomposables par l'eau et dans lesquels l'acide est faiblement combiné. Au point de vue thérapeutique, ces composés tiennent le milieu entre les bromures et les iodures d'une part, et les acides libres d'autre part. Pour les préparer, on broie la caséine avec l'acide bromhydrique ou iodhydrique de concentration moyenne, ou bien on fait dissoudre la caséine dans l'acide bromhydrique ou iodhydrique concentré et on précipite le composé formé.

Procédé de préparation de composés d'acide quinique et d'urée fusibles à la température de 106 à 107°. Schütz et Dallmann, à Gumersbach. — (Br. allemand 124426, du 13 janvier 1901.)

L'acide quinique (1 molécule) et l'urée (2 molécules) en solution aqueuse ou en solution aqueuse alcoolisée sont mélangés à une température inférieure à 70° et le mélange est évaporé, de préférence dans le vide, à une température également inférieure à 70°. Le quinate d'urée est destiné à l'usage médical.

PRODUITS ORGANIQUES A L'USAGE MÉDICAL

Nouvel éther salicylique de la quinine. Farbenfabriken, à Elberfeld. — (Br. américain 678401. — 30 avril. — 16 juillet 1901.)

Cet éther a pour formule :

OH

— $COOC^{20}H^{23}Az^2O$

il se présente sous la forme d'une poudre cristalline, blanche, insipide, fusible à 138° C Il se dissout très facilement dans le chloroforme, est facilement soluble dans l'alcool chaud et le benzène, difficilement dans l'éther et l'alcool froid. Sa solution alcoolique est colorée en brun rouge par le chlorure ferrique.

Solution de saponine. Fabrik chemische präparate, à Hambourg. — (Br. américain 679202. — 6 août 1900. — 23 juillet 1901.)

La décoction d'écorce de quillaya, ou toute autre décoction renfermant de la saponine, est traitée par la formaldéhyde et un acide susceptible de former un sel de chaux insoluble ; par filtration on obtient une solution pure de saponine.

Production de pipéridine. E. Merck, à Darmstadt. — (Br. américain 680543. — 12 janvier 1899. — 13 août 1901.)

On dissout un équivalent de pyridine dans au moins trois équivalents d'acide pur. Puis on électrolyse cette solution placée à la cathode d'une cuve électrolytique à diaphragme.

Procédé de préparation du salicylate de diméthylamidophényldiméthylpyrazolone. Farbwerke, à Höchst-s/M. — (Br. américain 680278.)

Ce corps est obtenu en chauffant des quantités équimoléculaires de 4-diméthylamido-1-phényl-2-3-diméthyl-5-pyrazolone et d'acide salicylique ; il se présente sous la forme de cristaux blancs facilement solubles dans l'eau et l'alcool, difficilement dans l'éther. Il fond de 75 à 81°.

Milieu nutritif pour la culture de microorganismes. Chemische fabrik Rhenania, à Aix-la-Chapelle. — (Br. américain 674764. — 18 janvier. — 21 mai 1901.)

Ce milieu nutritif doit renfermer un phosphate acide d'un métal alcalin ou alcalinoterreux, un hydrate de carbone et une matière protéique. On peut prendre, par exemple, du phosphate de potassium, de l'acide légumique et du sucre de raisin.

Méthode pour inoculer des microorganismes aux graines. Chemische fabrik Rhenania, à Aix-la-Chapelle. — (Br. américain 674765. — 18 janvier. — 21 mai 1901.)

Les graines sont couvertes d'eau pure et abandonnées à elles-mêmes jusqu'à ce que les graines altérées ou mortes viennent flotter à la surface, on les enlève, écoule l'eau qui entraîne quelques impuretés et couvre alors les graines lavées avec une liqueur renfermant les microorganismes. On sème ensuite quand les graines se sont suffisamment gonflées.

Culture de bactéries. Farbenfabriken, à Elberfeld. — (Br. américain 679600. — 26 octobre 1897. — 30 juillet 1901.)

On revendique dans ce brevet le procédé qui consiste à cultiver, sur de la pomme de terre bouillie stérilisée, le *Bacillus ellenbachensis alpha.*

Emploi dans l'agriculture du Bacillus ellenbachensis alpha. Farbenfabriken, à Elberfeld. — (Br. américain 679601. — 26 octobre 1897. — 30 juillet 1901.)

Des cultures de ce microbe sont mélangées au sol ou bien encore sont additionnées d'eau et dans ce milieu on plonge les graines un peu avant l'ensemencement.

Procédé de préparation d'albumine halogénée. Pharmaceutische institut L. W. Gans, à Francfort-s/M. — (Br. américain 678330. — 12 avril 1898. — 9 juillet 1901.)

Ce procédé consiste à traiter une albumine par un halogène à l'état naissant et à détruire, saturer ou neutraliser l'acide halogéné qui prend naissance.

On a obtenu ainsi une albumine fluorée consistant en une poudre amorphe légèrement jaune, renfermant 10 °/₀ d'eau. Ce corps est insoluble dans l'alcool, l'éther, le benzène, etc., il se dissout facilement dans l'eau, de sa solution aqueuse les acides dilués précipitent des flocons qui sont insolubles dans les solutions salines et difficilement solubles dans l'eau froide.

Production d'albumoses. Farbenfabriken, à Elberfeld. — (Br. américain 682181. — 16 avril 1898. — 10 septembre 1901.)

On chauffe à une température de 90 à 100° et en vase clos de l'albumine avec une solution à 5 °/₀ de bisulfite de chaux, puis on sépare l'acide libre du mélange et du liquide obtenu à peu près exempt de peptone, on isole les albumoses.

Caséine soluble. John A. Just, à Syracuse N. Y. — (Br. américain 682549. — 14 janvier 1901. — 10 septembre 1901.)

Cette caséine est, en réalité, un composé de caséine et d'un alcali. Elle se présente sous la forme d'une poudre légère, blanche, à peu près incolore et sans saveur, entièrement soluble dans l'eau en formant une solution opalescente.

Extrait de levure. E. C. L. Kressel, à Londres. — (Br. américain 683210. — 13 septembre 1897. — 24 septembre 1901.)

On obtient un extrait alimentaire renfermant des peptones solubles en ajoutant du sel à de la levure qu'on porte à une température suffisante pour tuer les cellules mais insuffisante pour coaguler toutes les matières protéiques. Par une hydratation convenable, ces matières protéiques sont transformées en peptones, puis on filtre pour séparer les matières insolubles et concentre le filtratum.

Procédé de préparation d'un composé de gélatose et d'argent. Farbwerke, à Höchst-s/M. — (Br. américain 681482. — 21 décembre 1900. — 27 août 1901.)

On obtient un composé soluble, neutre, renfermant un grand pourcentage d'argent en neutralisant des solutions de gélatine et les combinant à des sels d'argent.

Le composé obtenu est, à l'état sec, une poudre jaunâtre, facilement soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool de l'acétone. Dans sa solution aqueuse, ni l'acide chlorhydrique, ni les chlorures alcalins, ni l'acide sulfhydrique ne donnent de précipité.

Perchlorate de quinine méthyldihydrazine. Max Meyer, à New-York. — (Br. américain 681505. — 26 décembre 1900. — 27 août 1901.)

Ce composé, plutôt bizarre, serait obtenu en fondant des proportions équimoléculaires de chlorhydrate de quinine, caféine et antipyrine, il formerait des aiguilles légèrement jaunes, solubles dans l'eau en fondant à 120° C.

Procédé de préparation de la yohimbine. Chemische fabrik de Guestrow. — (Br. américain. — 9 juillet 1900. — 15 octobre 1901.)

L'écorce de yohimbehé pulvérisée est traitée par l'acide acétique dilué, l'alcaloïde est ensuite précipité par le carbonate de sodium et purifié. La yohimbine est presque insoluble dans l'eau, elle cristallise de l'alcool en aiguilles blanches, fusibles à 234° C. ayant approximativement pour composition $C^{22}H^{30}Az^{2}O^{4}$.

Procédé d'obtention d'un extrait du pancréas. Chemische fabrik Rhenania, à Aix-la-Chapelle. — (Br. américain 685543. — 27 mai. — 29 octobre 1901.)

Cette préparation susceptible de résister au suc gastrique est obtenue en agitant de la substance pancréatique fraîche ou sèche mais finement divisée, avec une solution de tannin, puis évaporant à siccité.

Production d'un pigment noir. A. Frank, à Charlottenburg. — (Br. américain 682249. — 26 juin 1899. — 10 septembre 1901.)

Ce procédé consiste à traiter par un oxyde du carbone le carbure d'un métal alcalin ou alcalinoterreux.

Mélange destiné à l'extinction des incendies. New-York Fireproof C°, à Newport News Va. — (Br. américain 683211. — 27 février. — 24 septembre 1901.)

Ce mélange est formé de bicarbonate de sodium 100 parties, chlorure de manganèse 12 parties, sulfate d'ammonium 3 parties, kaolin pulvérisé 12 parties.

Procédé de raffinage des huiles minérales. F. C. Thiele, à New-Orleans L. — (Br. américain 683354. — 23 mai. — 24 septembre 1901.)

Ce procédé consiste à traiter les huiles minérales ayant une densité inférieure à 0,836 par 0,5 % environ d'acide nitrique, d'une densité égale à 1,42, jusqu'à ce que l'acide sulfureux cesse de se dégager. On sature alors les acides et dérivés nitrés formés par une addition de soude caustique et d'une substance métallique susceptible de dégager de l'hydrogène, on lave ensuite à l'eau et à l'acide sulfurique dilué pour éliminer l'ammoniaque et les dérivés amidés qui ont pu prendre naissance.

Traitement des carbures métalliques. E. W. Lancaster, à Westminster. — (Br. américain 683562. — 8 octobre 1900. — 1er octobre 1901.)

Dans ce procédé, le carbure de calcium ou tout autre carbure métallique est traité par de la créosote, plus au moins additionnée de pétrole.

Procédé de traitement des enveloppes de graines de coton en vue de l'obtention de divers sous-produits, cellulose pure, huile, matière colorante et gommes. American by-products C°, à New-Jersey. — (Br. américain 683785, 683786, 683787. — 29 mars. — 29 mai 1901.)

Suivant les sous-produits qu'on veut obtenir, les enveloppes sont traitées par une lessive alcaline faible ou un hydrocarbure.

La matière colorante est soluble dans l'eau.

Préparation d'ichtyol sulfoné. Mc Langhlin, à Austin-Texas. — (Br. américain 681568. — 21 avril 1900. — 27 août 1901.)

Les hydrocarbures provenant de la distillation de l'asphalte sont traités par l'acide sulfurique, le mélange se sépare en deux couches, la plus colorée est saturée par du carbonate d'ammonium, le sel d'ammonium qui en résulte est lavé à l'éther de pétrole puis dissous dans l'alcool méthylique; par évaporation on obtient un ichtyol sulfonate d'ammonium.

Préparation de caséine et de colle à la caséine. Mone R. Isaacs, à Philadelphie. — (Br. américain 681436. — 15 mars. — 27 août 1901.)

A de la caséine obtenu, par précipitation du lait au moyen d'un coagulant végétal renfermant du tannin, on ajoute un arséniate alcalin.

Composition nouvelle. American Rubber Filling C°, à New-York. — (Br. américain, 11 juillet 1900. — 27 août 1901.)

Cette composition employée dans les coussins élastiques est formée de 30 parties de colle forte, 50 parties de glycérine, 10 parties de dextrine et d'une certaine quantité d'huile végétale vulcanisée.

Procédé de blanchiment des huiles. Cotton seed oil syndicate, Londres. — (Br. américain 681273. — 28 juillet 1900. — 27 août 1901.)

Ce procédé consiste à soumettre de minces nappes d'huile à l'action d'une lumière artificielle.

Nouvel adhésif obtenu au moyen de fibrine du sang. Julius Hofmeier, à Vienne. — (Br. américain 682326. — 4 septembre 1900. — 10 septembre 1901.)

Cette nouvelle colle est obtenue en évaporant à siccité une solution alcaline de fibrine, redissolvant le résidu et traitant la solution obtenue par des agents coagulants.

Le Propriétaire-Gérant : Dr G. QUESNEVILLE.

SAINT-AMAND (CHER). — IMPRIMERIE SCIENTIFIQUE ET LITTÉRAIRE, BUSSIÈRE.

BREVETS PRIS A PARIS

Analysés par M. Thabuis

PHOTOGRAPHIE

Nouveaux papiers ou plaques photographiques à base de sels d'argent tirant directement en couleur les photocopies sans l'intermédiaire d'un bain de virage, par Caille et Grieu, rep. par Caquet. — (Br. 296954. — 6 février 1900. — 23 mai 1900.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à introduire dans le support de la plaque ou de la pellicule une substance susceptible de produire la couleur voulue.

Description. — Exemples : Bleus. Première solution. Perchlorure de fer 1 gramme ; eau 200 centimètres cubes. *Deuxième solution* prussiate rouge 1 gramme, eau 500 centimètres cubes. *Verts. Première solution*, chlorure de sodium 1 gramme, eau 2 parties. *Deuxième solution*, 300 centimètres cubes. *Troisième solution* oxalate de cobalt concentré, fixer à l'hyposulfite.

Bistre. Azotate de plomb 100, eau 1000 centimètres cubes.

Perfectionnement aux papiers sensibles self-développant, par Thornton et Rothwell, rep. par Litzelmann et Tailfer. — (Br. 298932. — 5 avril 1900. — 20 juillet 1900.)

Objet du brevet. — Procédé consistant essentiellement à revêtir le dos du papier impressionnable d'une solution concentrée composée de produits chimiques nécessaires pour produire après dissolution dans l'eau une solution développatrice et fixatrice.

Description. — Exemple: Développateur seul. — Méthanal 0,13, hydroquinone 0,13, carbonate sodique anhydre, 0,65, sulfite de sodium anhydre, 0,65, bromure de potassium 0,03.

Développateur et fixateur combinés. — Sulfite de sodium anhydre 1 gramme, soude caustique pulvérisée 0,60, hyposulfite de sodium anhydre 1,30 gr. pyrocatéchine 0,60.

Fixateur seul. — Hyposulfite de sodium.

Procédé pour obtenir rapidement par la lumière des dessins positifs directs en noir d'encre avec un calque ou un cliché positif, par Bay, rep. par Lombard-Bonneville. — (Br. 299598. — 24 avril 1900. — 10 août 1900.)

Objet du brevet. — Procédé basé sur la réduction par la lumière de sels de fer en présence d'acides organiques ; sur la formation d'un précipité brun formé par ces sels en présence de prussiate rouge ou jaune combinés avec les couleurs végétales jaunes, rouges, brunes telles que les bois jaunes, rouges, le sumac, le cachou, etc., sur la formation d'un précipité de coloration variant du rouge au brun noir produit par les matières alcalines hydratées soude, potasse, ammoniaque en présence d'une décoction ou infusion de ces substances colorantes.

Description. — Exemple : On prépare une liqueur sensible avec 900 à 5 000 grammes de gomme arabique dissoute dans 3 litres d'eau, 125 à 130 grammes d'acide citrique ou tartrique dissous dans 1 500 centilitres d'eau. On mélange les deux solutions et l'on ajoute 400 à 500 centilitres de perchlorure de fer à 45° B. On ramène le tout à une densité de 1065 à 1070 par addition d'eau.

On place une feuille de papier sensibilisée avec cette solution sous un calque ou tout autre cliché ; puis on révèle avec du prussiate de potassium à saturation, ensuite on dépose sur une décoction ou infusion de matière colorante. Soit, par exemple, 200 grammes d'extrait de campêche du commerce pour 1 litre d'eau. Lorsque le dessin est bien noir on le retire, puis on passe avec une brosse une solution d'un sel de soude, d'ammonium, etc. Le fond, devenu bleu, est lavé et passé à nouveau dans une solution très légère de potasse hydratée qui fixe le dessin en noir, on lave.

Affaiblissement photographique, par actiengesellschaft für anilin fabrikation, rep. par Chassevent. — (Br. 302015. — 9 juillet 1900. — 20 octobre 1900.)

Objet du brevet. — Emploi d'un mélange d'hydrosulfite de soude et de ferroxalate de potassium.

Description. — On prend 5 kilogrammes de ferroxalate de potassium, 50 kilogrammes d'hydrosulfite pulvérisé et l'on dissout la quantité voulue dans l'eau.

Perfectionnements dans la photographie, par actiengesellschaft für anilin fabrikation, rep. par Chasseent. — (Br. 302019. — 9 juillet 1900. — 20 octobre 1900.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à obtenir des images unicolores, en traitant les images latentes obtenues par l'exposition à la lumière des couches sensibles chromatées, mises sous un cliché négatif avec des solutions aqueuses contenant des composés organiques susceptibles de se convertir en colorants sous l'action de l'oxyde de chrome.

Description. — Passer le papier non sensibilisé dans une solution de 6 grammes de gélatine, 16 à 20 grammes de bichromate d'ammonium, sécher le papier, l'exposer sous un négatif. On lave ensuite les positifs avec de l'eau contenant 1 centimètre cube d'acide sulfurique par litre, et l'on développe ensuite à la température ordinaire avec 600 centimètres cubes d'eau, 1 gramme de paraphénylènediamine et 1 à 2 grammes de bisulfite.

ÉCLAIRAGE ET CHAUFFAGE

Production d'alcool solide, par Egender à Thann. — (Br. 296230. — 17 janvier 1900. — 3 mai 1900.)

Objet du brevet. — Procédé de solidification de l'alcool au moyen d'un savon alcalin.

Description. — Ajouter à la température de 60° C., 3 kilogrammes de lessive de soude à 3 kilogrammes d'alcool, additionner de 5 kilogrammes d'acide stéarique fondu et le tout est introduit dans 95 kilogrammes d'alcool, à la température de 65° C.

Procédé de préparation d'agglomérés de carbure de calcium pour la fabrication du gaz acétylène, par Desq et Francourel, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 298555. — 24 mars 1900. — 9 juillet 1900.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à produire des agglomérés de carbure de calcium par addition de mélasse, de bichromate, de carbonate sodique, de litharge etc., à du carbure.

Description. — On opère de la façon suivante : On dessèche complètement de la mélasse, 1 000 grammes à l'air libre, à la température de 110° C. On ramène à 90°-100° C., en agitant, on mélange à la mélasse déshydratée 100 grammes de bichromate de potasse en poudre fine. La mélasse s'épaissit, elle devient verte. On ajoute alors carbonate sodique (sel Solway) 200 grammes, litharge, 200 grammes mêlés à l'avance et finement pulvérisés. On maintient à une température de 85 à 90° C. on agite. Quand la pâte est bien homogène, on ajoute 2500 grammes de carbure de calcium ou fragments de 4 à 5 millimètres préalablement trempés dans du pétrole rectifié 600, essence de térébenthine ordinaire 400, camphre 10. On agite à la température de 65 à 75° C. et on moule à la température de 50° C. On peut enfin tremper les agglomérés d'albumine dans l'acétone (?)

Procédé perfectionné pour fabriquer des corps incandescents composés d'oxydes réfractaires pour l'éclairage par l'incandescence, par Langhans, rep. par Faber. — (Br. 298899. — 4 avril 1900. — 20 juillet 1900.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à faire déposer sur le squelette, destiné à l'incandescence, de la cellulose par l'électricité, par exemple.

Description. — On prend 840 grammes d'acide acétique cristallisable, 1/2 % de collodion.

On ajoute par petites portions 40 grammes d'eau, en agitant sans cesse jusqu'à ce que la solution soit devenue parfaite. On ajoute par petite quantité et en agitant, soit 120 grammes d'acide formique cristallisable, soit 112 grammes de cet acide et 8 grammes d'acide phosphorique sirupeux concentré, ces additions ont pour but d'assurer l'adhérence entre le squelette anode et le dépôt. On fait agir 1 à 2 minutes un courant ND_{100} = 30 à 40 ampères tension = 160 à 170 volts. Cathode en platine. Le dépôt formé on retire l'anode, on la lave et on sature de sels incandescents.

Procédé d'obtention de deux bases au moyen de l'hydroxyde de cérium et d'utilisation de ces bases pour la fabrication de corps incandescents, par Vulkan Gesellschaft für selbstzündende Glühkörper. M. T. H., rep. par Assi et Genès. — (Br. 300782. — 1er juin 1900. — 17 septembre 1900.)

Description. — Procédé consistant dans l'emploi de deux bases provenant du traitement du bioxyde de cérium hydraté au moyen d'acides organiques bibasiques, tels que les acides tartrique, malique, chloracétique (?), succinique, etc.

Description. — Exemple : On porte à 76°-80° C., une dissolution de tartrique à 30 %, dans laquelle on a ajouté de l'hydroxyde cérique fraîchement précipité. Il se produit nettement une dissolution claire. Par refroidissement de cette dissolution, il se produit d'abord un trouble blanchâtre, puis il se dépose de la solution fortement acide un abondant précipité blanc. Si l'on répète à plusieurs reprises le réchauffage de la dissolution, on obtient un précipité contenant 35 à 40 % de la quantité d'oxyde employé, tandis que le reste demeure en solution dans le liquide acide. La base dissoute sera appelée Lucogénium par abréviation Lucon et la base précipitée. *Phorogénium* ou *phoron*.

On fabrique des corps incandescents en additionnant une solution de nitrate de thorium de 1 à 16 % de nitrate de *lucon* et de 1 à 8 % de nitrate de *phoron*.

Appareil et procédé pour la fabrication du carbure de calcium, par Bilbie Wanklyn et Arzt, rep. par Blétry. — (Br. 300468. — 19 mars 1900, — 6 septembre 1900.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à introduire dans un récipient contenant un mélange de charbon et de chaux, surmonté par du coke incandescent un courant d'oxygène sous pression.

Nouveau produit dit *Acétyloïd* **pour la production du gaz d'éclairage,** par Société Worsnop, rep. par Blétry. — (Br. 302851. — 7 août 1900. — 15 novembre 1900.)

Objet du brevet. — Carbure de calcium enrobé dans un mélange à parties égales de cire (paraffine), beurre de cacao et de sucre additionné d'un peu d'acide tartrique.

Procédé de fabrication de manchons à incandescence à forte émission de lumière et à structure excessivement solide, par Blausch et Helmicke, rep. par Nauhardt. — (Br. 303003. — 4 août. — 20 novembre 1900.)

Objet du brevet. — Voici la formule employée donnant 550 heures d'éclairage avec 75 bougies d'intensité.

Description :

Eau	100	100	100
Nitrate de thorium	30	28,5	30
Sulfate, acétate ou chlorure de magnésium	0,2 à 0,5	0,5 à 1,5	0,2 à 0,3
Nitrate de cérium	0,4	0,3 à 0,5	0,35 à 0,45
» d'yttrium	0,35	—	—
» de lanthane	0,005	—	—
Sulfate de thorium	—	1,5	—
Nitrate d'erbium	—	0,11	—
» de zirconium	—	0,005	—
» ou sulfate d'alumine	—	—	0,015 à 0,025
» de praséodime ou de glucinium	—	—	0,005

Procédé ayant pour but d'augmenter la puissance lumineuse, ainsi que la durée des manchons à incandescence, par PHLOX GLÜHLICHT GESELLSCHAFT M. T. H., rep. par ARMENGAUD jeune. — (Br. 303486. — 3 septembre 1900. — 3 décembre 1900.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à réduire la masse du manchon et à augmenter la teneur en cérium dans le rapport de la diminution de la masse, et d'employer un tissu d'un plus grand nombre de mailles par unité de surface, à augmenter la durée et la puissance lumineuse par l'emploi d'oxydes d'aluminium, de magnésium, de béryllium, de titane ou de corps tels que les sels ammoniacaux, des amines ou autres, augmenter la porosité ou le gonflement des terres rares qui se volatilisent.

MATÉRIAUX DE CONSTRUCTION

Action des sels alcalins en présence de la chaux (procédé de M. Ch. GIRARD), par CROIZIER et THOMINE, rep. par THIRION. — (Br. 297078. — 10 février 1900. — 28 mai 1900.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à préparer des agglomérés, dits grés artificiels, par addition d'un mélange de sable et de chaux, d'alcali caustique, ou d'un sel alcalin et par l'exposition dans un courant de vapeur d'eau vésiculaire sous pression après moulage. On peut aussi préparer des agglomérés en traitant le sable par l'acide fluorhydrique, puis en le mélangeant avec de la chaux et enfin, on le soumet aux opérations ci-dessus, moulage et traitement à la vapeur d'eau.

Nouveaux produits désignés sous le nom de ciments métalliques à température de fusion variable à volonté et en particulier pour le ciment de fer, par Dr ISCOVESCO, à Paris. — (Br. 298693. — 28 mars 1900. — 12 juillet 1900.)

Objet du brevet. — Production de ciments fusibles à basse température, composés en général d'un oxyde ou sel métallique, de soufre et de graphite.

Description. — *Exemple :* Ciment de fer fait avec proportions déterminées de limonite, fer oolithique, hydrates métalliques, soufre et graphite. 38 parties de limonite oolithique, 2 parties de graphite, 40 parties de soufre. On chauffe jusqu'à consistance sirupeuse, puis on éloigne le feu et remue jusqu'à ce que ce soit liquide et l'on moule. Ce produit fusible à 150° C. peut être coulé et moulé selon les besoins.

Procédé pour la fabrication d'une matière servant à remplacer le bois et le fer, par GOSKER, rep. par NAUHARDT. — (Br. 300422. — 18 mai 1900. — 6 septembre 1900.)

Objet du brevet. — Procédé consistant pour remplacer le bois à prendre 3 parties de sciure pulvérisée et 1 partie de ciment, pour le fer 2 parties de sciure, 1 partie de limailles et 1 partie de ciment.

Simili marbre, par BRAUCH, rep. par JULIEN et BORAMÉ. — (Br. 300518. — 21 mai 1900. — 7 septembre 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à préparer un stuc avec un mélange de colle de résine et de matière pierreuse.

Description. — On prend : colle 16 parties, colophane 3, arcanson 8, résine 1, huile de lin 4, eau 12, blanc de Troyes ou matières pulvérisées, marbre, pierres, etc., 61.

Procédé de fabrication de grés artificiel, par WACHTEL, rep. par MARILLIER et ROBELET. — (Br. 300521. — 25 avril 1900. — 8 septembre 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à chauffer sous pression, dans un récipient clos, des produits moulés faits avec du sable quartzeux ou des minerais contenant de la silice et de l'hydrate de chaux, de manière à ce que la vapeur dégagée fasse pression. On peut, pour achever complètement le durcissement, introduire du carbonate d'ammoniaque dans l'appareil, ce qui augmente la pression.

Procédé pour rendre incombustible le bois, le papier et autres matières analogues, par SOCIÉTÉ HULSBERG, rep. par ARMENGAUD jeune. — (Br. 300971. — 5 juin 1900. — 20 septembre 1900.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à enduire les objets de sulfate ammoniacal-magnésien additionné d'acide borique.

Nouveau procédé de fabrication du plâtre, par PÉRIN. — (Br. 301186. — 12 juin 1900. — 27 septembre 1900.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à chauffer le plâtre préalablement séché et broyé dans un four fixe ou tournant, ou à tôle tournante ou tout autre, de telle sorte que, seule, 1 partie de la matière émerge à la surface et soit en contact direct avec les gaz chauds, dont la température est maintenue supérieure à 170° C.

Description. — Pour cela on envoie dans l'enceinte un courant d'air chaud, ou tout autre gaz à une température de 170° C., la durée de l'opération est fonction de l'excès de température des gaz sur 170° C.

PRODUITS CHIMIQUES. — ÉLECTROCHIMIE

Procédé de fabrication de produits de condensation des aldéhydes aromatiques avec les anilines, par Zühl et Walter. — (Br. 304481. — 13 octobre 1900. — 10 janvier 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à combiner les aldéhydes aromatiques avec des anilines, par réaction des combinaisons d'hydroxylamines sur les combinaisons aromatiques à chaîne latérale double. On peut employer les hydroxylamines aromatiques préparées d'avance, ou l'hydroxylamine prenant naissance pendant la réaction.

Description. — Exemple : 1 kilogramme d'isosafrol et 1/2 kilogramme de phénylhydroxylamine sont dissous dans 10 kilogrammes d'alcool dilué. On chauffe, et après 24 heures environ, on sépare par distillation la plus grande partie de l'alcool. Après quoi, on élimine et expulse l'isosafrol non modifié au moyen de la vapeur d'eau. Le résidu renferme le produit de condensation de l'héliotropine avec l'aniline de la formule :

$$CH^2\begin{matrix}\diagup O \diagdown \\ \diagdown O \diagup\end{matrix}C^6H^3 - CH = AzC^6H^5$$

Procédé de fabrication de la crême de tartre du commerce, par de Coninck et Nicolas, rep. par Chassevent. — (Br. 304500. — 13 octobre 1900. — 10 janvier 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter les matières tartreuses par du sulfite ou du bisulfite de potassium ; il se forme du tartrate neutre que l'on décompose en bitartrate par un courant d'acide sulfureux. L'opération se fait à chaud et la saturation par l'acide sulfureux se fait à froid.

Procédé de fabrication du diamant artificiel, par Ludwig, rep. par Chassevent. — (Br. 304624. — 17 octobre 1900. — 17 janvier 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à soumettre du charbon ou du graphite dans un récipient à haute pression, à une atmosphère d'hydrogène à haute tension, et à le chauffer à une température élevée au moyen d'une bande de platine parcourue par un courant ; on peut employer le chauffage à l'arc.

Procédé de fabrication d'agents énergiques pour le blanchiment et autres usages, n'attaquant pas les fibres textiles, par Wachter, rep. par Assi et Genès. — (Br. 304637. — 17 octobre 1900. — 17 janvier 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à ajouter du zinc ou de l'étain pendant la saponification, pour former des zincates et des stannates.

Procédé pour préparer des aldéhydes aromatiques, par Walter, rep. par Burgin. — (Br. 30460. — 19 octobre 1900. — 19 janvier 1901.)

Objet du brevet. — Procédé dans l'oxydation générale des carbures d'hydrogène de la série aromatique et de leurs dérivés de substitution et d'addition avec les amines aromatiques primaires et leurs produits de substitution en présence ou sans la présence de formaldéhyde, pour produire des combinaisons benzylidéniques, c'est-à-dire des produits de condensation des aldéhydes avec les amines primaires, et dans la décomposition de ces produits en aldéhydes et en amines.

Description. — Exemple : Dissoudre 60 kilogrammes de benzidine dans 60 kilogrammes d'acide chlorhydrique et 500 litres d'eau dans la solution froide, faire arriver une solution de 50 kilogrammes de bichromate de potassium dans 50 litres d'eau. On neutralise avec la soude caustique, on remue 3 heures, puis on soumet à la filtration le précipité bleu qu'on lave à l'eau. On met ce précipité dans un récipient dans lequel on a dissous, dans 1200 litres d'eau, 70 kilogrammes de parasaligénine. On agite 11 heures, on ajoute 70 kilogrammes d'acide sulfurique étendu de deux fois son poids d'eau. On remue jusqu'à ce que l'on ne constate plus la présence d'acide chromique. Le précipité est devenu brun jaunâtre. Il renferme de l'homosalicylaldéhyde ; on le distille avec 50 kilogrammes d'acide sulfurique, pour obtenir l'aldéhyde et l'amine.

Procédé de séparation du fer des bauxites ou autres composés ferro-alumineux, par Péniakoff, rep. par Armengaud aîné. — (Br. 30477. — 20 octobre 1900. — 19 janvier 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à transformer le fer des bauxites en sulfure, par un courant d'acide sulfhydrique que l'on fait passer sur le minerai pulvérisé, puis à traiter par l'acide chlorhydrique. L'alumine n'est pas attaquée tant qu'il y a du sulfure de fer.

Nouveau procédé de réduction de manganites de baryte, en vue de l'obtention du carbure de baryum, par Limb, rep. par Thirion. — (Br. 304720. — 20 octobre 1900. — 21 janvier 1901.)

Objet du brevet. — Réduction des manganites de baryte naturels (psilomélane) par le charbon à haute température. Il se fait du carbure de baryum ou du manganèse cristallisé suivant la proportion de charbon employée.

Procédé pour la fabrication d'hydrocellulose avec la cellulose, au moyen de vinaigre glacial et de chlore, par Société Fabrik Chemischer Prœparate von Dr Richard Sthomer. — (Br. 304723. — 20 octobre 1900. — 21 janvier 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter à une température ne dépassant pas 65 à 70° C. de la cellulose par du vinaigre glacial tenant en solution du chlore jusqu'à coloration, sans cependant être saturé. La réaction est terminée. Quand la masse forme une bouillie fine et tombe au fond du vase, on prend 5 fois autant de vinaigre glacial que de cellulose. On lave le produit à l'eau, on le sèche à 70°C., et on le pulvérise.

Procédé pour rendre stables les hydrosulfites solides, par Société Badische anilin und soda fabrik, rep. par Blétry. — (Br. 304735. — 22 octobre 1900. — 21 janvier 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à soumettre à l'action du vide les tourteaux d'hydrosulfites pressés, et après avoir déplacé les eaux-mères par de l'alcool ou de l'acétone, puis ceux-ci par l'éther. La dessiccation se fait dans le vide en présence de l'acide sulfurique, puis les hydrosulfites sont mis dans des flacons bien secs et dont on a chassé l'air par un gaz inerte, tel que l'azote ou le gaz d'éclairage.

Procédé pour la production de produits nouveaux de la série du stilbène, par Société anonyme des produits Bayer et C°, rep. par Thirion. — (Br. 304749. — 22 octobre 1900. — 22 janvier 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à condenser les aldéhydes aromatiques nitrés, etc., en présence de l'ammoniaque ou d'amines avec les hydrocarbures aromatiques contenant au moins deux groupes méthyle ; le groupe méthyle réagit sur le groupe aldéhyde avec élimination d'eau.

Description. — Exemple : Chauffer à 170° environ un mélange préparé de 6 parties de benzaldéhyde, de 9 parties d'o-p-dinitrotoluène et de 0,4 à 0,5 de pipéridine. Dès que la réaction commence, on laisse la température s'abaisser à 130 140°C. et l'on maintient 2 heures en refroidissant de nouveau, le produit se précipite en cristaux que l'on mélange avec de l'alcool. On filtre à la trompe et l'on fait sécher. On obtient le dinitro-stilbène asymétrique que l'on fait recristalliser dans l'acide acétique glacial. Il se forme des cristaux jaune clair fondant à 139–140° C.

Procédé de traitement de la cryolithe, par Doremier, rep. par Lavoix et Mosès. — (Br. 304777. — 23 octobre 1900. — 22 janvier 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter de la cryolithe chauffée au rouge blanc, dans un four, par de la vapeur d'eau. Il se forme de l'acide fluorhydrique et de l'aluminate de soude, mélangé de fluorure de sodium.

En ajoutant de l'alumine et de la bauxite, on décompose complètement la cryolithe et l'on chasse tout l'acide fluorhydrique.

Procédé de transformation des hydrocarbures en acides sébaciques, par Reinecke, rep. par Nauhardt. — (Br. 304801. — 24 octobre 1900. — 22 janvier 1901)

Objet du brevet. — Procédé caractérisé par ce qu'on introduit de l'acide nitrique liquide ou gazeux dans des graisses animales ou végétales chauffées à 200° C. d'où des acides capryliques, caproïques, etc., se dégagent et qu'on mélange ensuite avec l'hydrocarbure les acides sébaciques oxydés à des degrés supérieurs et retenus dans la cornue et qu'on ajoute au mélange à une température entre 60 et 100° C. des alcalis ou des alcalino-terreux en agitant pendant un temps assez long.

Production de dérivés d'amines aromatiques, par Société Badische anilin und soda fabrik, rep. par Blétry. — (Br. 304820. — 24 octobre 1900. — 24 janvier 1901.)

Objet du brevet. — Procédés consistant à transformer les éthers sulfureux des dérivés dihydroxylés de la série benzénique ou naphtalénique en amines aromatiques mono ou dialcoylés par traitement des dits éthers sulfureux par des amines aliphatiques primaires ou secondaires.

Description. — Chauffer dans un autoclave à 150° C. pendant à peu près 12 heures 100 kilogrammes d'$\alpha_1\alpha_2$-naphtolsulfonate de sodium avec 100 kilogrammes d'une solution aqueuse à 10 °/₀ de sulfite de monométhylamine, 100 kilogrammes d'une solution de monométhylamine à 30 °/₀. Traiter par un alcali le produit de la réaction en récupérant la monométhylamine par distillation, tandis que l'acide monométhylnaphtionique en refroidissant se sépare en partie sous forme cristalline.

Procédé de fabrication du carbure de calcium, par Vulitch, rep. par Thirion. — (Br. 304929. 29 octobre 1900. — 28 janvier 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant soit à soumettre au four électrique un mélange de charbon et de chaux avec excès de cette dernière, soit à fondre la chaux dans un four quelconque avec ou sans insufflation d'oxyde de carbone et à plonger la masse ainsi fondue non refroidie à l'abri de l'air dans un appareil quelconque contenant un hydrocarbure ou mélange d'hydrocarbures en vue d'obtenir du carbure de calcium, complètement imprégné d'hydrocarbure et susceptible par conséquent de résister à l'humidité de l'air.

Procédé de production du celluloïd, par Dr Zuhl, rep. par Marillier et Robelet. — (Br. 301703. — 28 juin 1900. — 11 octobre 1900.)

Objet du brevet. — Emploi au lieu du camphre d'acétate de naphtyle α ou β.

Description. — Mélanger ensemble 1 kilogramme de nitrocellulose et 1 kilogramme d'acétate de naphtyle.

Cert. d'add. au brevet précédent. — (Br. 301703. — 8 octobre 1900. — 22 janvier 1901.)

Objet du brevet. — Emploi des éthers phényliques au lieu de camphre.

Procédé pour la production de produits similaires du celluloïd, par Dr Zuhl, rep. par Marillier et Robelet. — (Br. 305481. — 17 novembre 1900. — 15 février 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à substituer au camphre d'autres acétones solides.

Description. — Exemple : On prend 2 kilogrammes de nitrocellulose et 1 kilogramme de naphtylméthylcétone et l'on opère comme à l'ordinaire.

Procédé de conservation de l'eau oxygénée, par Moisan et la Société Péret et Cie, rep. par Klotz. — (Br. 305645. — 22 novembre 1900. — 22 février 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à saturer l'eau oxygénée par l'acide carbonique sous pression et à froid.

Préparation des anhydrides des acides organiques, par Bayer, rep. par Thirion. — (Br. 305696. — 24 novembre 1900. — 23 février 1901.)
Objet du brevet. — Procédé consistant à faire agir simultanément le chlore et l'acide sulfureux sur les sels des acides dont on veut préparer les anhydrides.

Procédé de fabrication d'acide carbonique et d'oxygène chimiquement purs, par Picot, rep. par Armengaud aîné. — (Br. 305790. — 28 novembre 1900. — 27 février 1901.)
Objet du brevet. — Procédé consistant à laver l'acide carbonique impur, faire bicarbonater, électrolyser le bicarbonate ; le mélange d'acide carbonique et d'oxygène est comprimé jusqu'à liquéfaction de l'acide carbonique. On sépare l'acide carbonique liquide de l'oxygène gazeux.

Nouveau procédé de fabrication de l'acide picrique, par Gutensohn, rep. par Grimont et Kastler. — (Br. 305224. — 8 novembre 1900. — 6 février 1901.)
Objet du brevet. — Nouveau procédé consistant à dissoudre l'acide phénique dans la paraffine chauffée avant le traitement par l'acide nitrique recouvert lui-même de paraffine ; cela pour empêcher l'action trop violente de l'acide nitrique.

Production d'acide phénylglycine-o-carboxyle, par Société Badische anilin und soda fabrik, rep. par Blétry. — (Br. 305909. — 3 décembre 1900. — 2 mars 1901.)
Objet du brevet. — Production d'acide phénylglycine-o carboxylique sous forme de sel acide peu soluble par action d'une solution aqueuse de sel neutre alcalin ou alcalino-terreux de l'acide anthranilique avec ceux de l'acide chloracétique en proportion moléculaire à une température inférieure à 100° C.
Description. — Faire une pâte avec 137 kilogrammes d'acide anthranilique, 30 litres d'eau, 120 kilogrammes de lessive de soude à 40° B^{6}, 116 kilogrammes de chloracétate de sodium, 200 litres d'eau. Maintenir pendant plusieurs jours à 40° C. puis séparer des eaux-mères le sel acide qui est déposé.

Procédé d'oxydation du groupe méthylique d'hydrocarbures aromatiques et de leurs dérivés, par Société Badische anilin und soda fabrik, rep. par Blétry. — (Br. 306071. — 7 décembre 1900. — 8 mars 1901.)
Objet du brevet. — Procédé consistant à oxyder par les oxydes de nickel ou de cobalt les groupes méthyliques des carbures aromatiques.
Description. — 1° Chauffer 5 à 6 heures au bain-marie à 100° C. 300 kilogrammes de toluène avec 150 kilogrammes d'oxyde de nickel ; 2° Distiller à la vapeur d'eau 300 kilogrammes d'o-nitrotoluène, 50 kilogrammes d'oxyde de nickel et 5 kilogrammes de chlorure de nickel, 10 litres d'hypochlorite à 10 $^0/_0$ de chlore actif.

Procédé pour la préparation de l'eau oxygénée industrielle au moyen du bioxyde de sodium, par Hulin, rep. par Chassevent. — (Br. 306132. — 10 décembre 1900. — 11 mars 1901.)
Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter le bioxyde de sodium par l'acide fluorhydrique, puis précipiter le fluorure de sodium pur à l'état de cryolithe par addition de fluorure d'aluminium.

Procédé de fabrication de combinaisons de phényldiméthylpyrazolone et de diméthylamidodiméthylphénylpyrazolone avec l'acide camphorique, par Compagnie de couleurs d'aniline, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 306246. — 13 décembre 1900. — 15 mars 1901.)
Objet du brevet. — *Exemple :* 25 kilogrammes de diméthylamidodiméthylphénylpyrazolone absolument secs sont dissous dans 150 kilogrammes d'éther sec. On ajoute une solution absolument sèche de 21,645 kil. d'acide camphorique dans 86 kilogrammes d'éther. On opère dans le vide à l'abri de la lumière. Le camphorate obtenu fond à 94° C.

Fabrication d'acide phényl-o-carbonylique, par Compagnie parisienne de couleurs d'aniline, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 306302. — 15 décembre 1900. — 16 mars 1901.)
Objet du brevet. — Chauffer à 200-250° C. le glycocolle avec l'acide o-chloro ou bromobenzoïque.
Description. — 100 parties d'acide o-chlorobenzoïque, 48 parties de glycocolle sont dissoutes ensemble dans de l'eau sous forme de leurs sels alcalins, on évapore à sec dans le vide et l'on achève la dessiccation à 100-120° C. On redissout dans l'eau et l'on filtre au besoin et l'on précipite par l'acide chlorhydrique.

Procédé pour accélérer la cristallisation des solutions salines, par Kauffmann, rep. par Blétry. — (Br. 306410. — 19 décembre 1900. — 21 mars 1901.)
Objet du brevet. — Procédé consistant dans l'insufflation d'air comprimé et finement divisé dans la solution à faire cristalliser.

Perfectionnements à la fabrication de la baryte caustique, par Société des établissements Eycken et Leroy, à Wesquehal, Nord. — (Br. 306432. — 26 décembre 1900. — 22 mars 1901.)
Objet du brevet. — Procédé consistant à chauffer dans une première phase le nitrate de baryte dans un moufle à 900° C., puis à chauffer après solidification à 1 200° C. dans un autre moufle réfractaire.

Procédé de concentration des solutions de corps albumineux coagulables par la chaleur sans emploi de l'évaporation ou vaporisation, par Gürber, rep. par Baudart. — (Br. 306436. — 20 décembre 1900. — 22 mars 1901.)
Objet du brevet. — Procédé consistant à placer la liqueur albumineuse dans un centrifuge, à soumettre à une congélation progressive pendant le fonctionnement de l'appareil centrifuge pour laisser de nouveau dégeler par adduction de chaleur.

Procédé de fabrication de composés organo-métalliques du mercure à partir du phénol sulfoné, par Lumière frères, rep. par Rabilloud. — (Br. 306456. — 20 décembre 1900. — 22 mars 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à dissoudre de l'oxyde de mercure fraîchement précipité dans un sel sulfoné de phénol.

Description. — Dissoudre 298 parties de phénoldisulfonate de sodium dans 1 000 parties d'eau par petites portions dans la solution bouillante du sel sodique, en ajouter chaque partie après que la précédente a complètement disparue. Après 2 heures d'ébullition on filtre et on évapore au bain-marie.

Procédé pour la préparation de combinaisons d'argent solubles et à réaction neutre, par Compagnie parisienne de couleurs d'aniline, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 306541. — 22 décembre 1900. — 26 mars 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à neutraliser les solutions de gélatose, à les additionner aux solutions de sel d'argent à évaporer à siccité ou bien à précipiter les combinaisons d'argent par addition d'alcool ou d'acétone. On appelle gélatose les produits de dédoublement de la glutine et de glutine d'aldéhyde obtenus par action des acides ou des alcalis ou de l'eau sous pression en solution saline ou acide ou saline, puis par fermentation putride et par digestion ; ce sont les glutoses (protodeuteroétaglutoses) peptones de colle, albumoses de colle, semiglutine, hémicolline, etc.).

Description. — *Exemple :* 10 grammes de gélatose dissous dans 10 grammes d'eau au bain-marie, sont mélangés après neutralisation avec 1,5 gr. de nitrate d'argent dissous dans 8 centimètres cubes d'eau. Ce mélange est évaporé à siccité dans le vide. Le sel d'argent ainsi obtenu est une poudre blanc jaunâtre soluble dans l'eau avec réaction neutre. On peut facilement préparer des solutions aqueuses à 50 % avec l'hexaméthylènetétramine. Ces composés forment un précipité soluble dans un excès d'amine de même avec l'urée, la pipérazine, etc.

Procédé de fabrication en marche continue d'acide acétique pur et concentré, par Jurgensen, rep. par Picard. — (Br. 306560. — 24 décembre 1900. — 26 mars 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant dans la décomposition des acétates par les acides par fractionnement différentiel, condensation fractionnée des vapeurs acides sortant de l'appareil de décomposition et enfin séparation fractionnée préalable des impuretés avant la condensation de l'acide acétique.

Les vapeurs sont reçues dans un condenseur dont l'eau réfrigérante est à 80°-90° C. L'acide concentré se condense ; il est aspiré sous forme de vapeurs après avoir été légèrement chauffé pour être fractionné à plusieurs reprises. Enfin, il rentre sous forme d'acide acétique absolument blanc et concentré à 85-95 % monohydraté. Rendement 75 à 85 %. Les vapeurs non condensées dans ce traitement sont ensuite condensées et donnent de l'acide à 40-50 %.

Procédé d'épuration des eaux salées, par Société anonyme des anciennes salines domaniales de l'Est, rep. par Thirion. — (Br. 306580. — 24 décembre 1900. — 27 mars 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter les solutions salines par du carbonate de magnésie artificiel ou naturel pour précipiter la chaux. Si les solutions sont trop riches en sels magnésiens, traiter par de la chaux et du sulfate de soude d'abord, puis procéder au traitement magnésien.

Cert. d'add. au brevet précédent. — (Br. 306580. — 23 février 1901. — 3 juin 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter les eaux salines par le carbonate de sodium en quantité équivalente au sulfate de chaux contenue dans les eaux, soit 800 grammes par kilogramme de sulfate calcaire dissous. Il se forme du carbonate de chaux et de magnésie. On agite suffisamment pour permettre au carbonate de magnésie de précipiter la chaux du sulfate ; une température de 110° C. favorise la réaction. En somme, ce procédé a pour but la production du carbonate de magnésie au sein de la liqueur.

Procédé de fabrication du thymol, par Dinesmann, passage Gourdon, à Paris. — (Br. 306587. — 26 décembre 1900. — 27 mars 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter le 2-bromo-p-cymène sulfoné par l'ammoniaque et la poudre de zinc en autoclave à une température supérieure à 100°, soit 170° C., puis à fondre à une température voisine de 300° C. l'acide p-cymène sulfonique obtenu.

Description. — L'ecide 2-bromo-p-cymène sulfonique s'obtient en traitant par 3 parties d'acide sulfurique fumant à 15 ou 20 % d'anhydride jusqu'à solution complète le 2-bromo-p-cymène, on ajoute après refroidissement 2,4 p. d'eau, on décante l'acide sulfurique qui se sépare par le haut, puis l'acide sulfonique cristallisé. On chauffe à 170° C. pendant 18 heures environ en autoclave, 5 parties de zinc en poudre, 25 parties d'ammoniaque concentrée. Le brome est presque complètement éliminé, on sépare l'oxyde de zinc, l'ammoniaque est évaporé en concentrant la liqueur ; l'acide bromé non décomposé se dépose, puis on filtre et on évapore à sec. On introduit le produit obtenu après évaporation dans 9 parties d'hydrate de potasse fondu. On chauffe quelque temps à 300° C. On sépare le thymolate de soude qui vient à la surface, on précipite le thymol par l'acide sulfurique, on lave, etc.

Procédé de préparation d'acides obtenus de l'heptine et de l'octine et de leurs dérivés, par Ch. Moureu. — (Br. 306619. — 20 décembre 1900. — 28 mars 1901.)

Objet du brevet. — Action de l'acide carbonique sur les dérivés sodés de l'heptine et de l'octine.

Description. — Traiter le carbure bien desséché en solution dans l'éther anhydre ou autre avec du sodium. On fait passer un courant d'acide carbonique sec, puis on ajoute de l'eau goutte à goutte pour dissoudre le sel sodique et détruire le sodium, on isole l'acide par l'acide sulfurique en excès ; on le dessèche bien et on le purifie par distillation fractionnée. Les carbures sodés traités par l'éther chloroformique donnent des éthers β-cétoniques.

Procédé de fabrication d'un anthracène sec riche en teneur d'anthracène chimiquement pur, par Luyten et Blumer, à Marches-les-Dames, Belgique. — (Br. 306662. — 28 décembre 1900. — 30 mars 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter l'anthracène brut égoutté par un dissolvant volàtil récupérable par distillation.

Description. — On traite, par exemple, 25 parties d'anthracène égoutté par 35 parties d'huile de pétrole que l'on chauffe à l'ébullition ; par refroidissement l'anthracène cristallise. Le dissolvant ne doit pas bouillir à une température supérieure à 150° C.

PAPETERIE

Procédé applicable au jute, phormium et autres textiles analogues et, notamment aux drilles et déchets de ces textiles pour leur conversion en pâte à papier, par Lioud, rep. par Rabilloud. — (Br. 303230. — 29 août 1900. — 26 novembre 1900.)

Objet du brevet. — Procédé consistant en un traitement à chaud par les alcalis ou savons solubles dans la proportion de 3 à 4 °/₀ puis en une série de macérations à froid dans des liqueurs alcalines. La chaux est la base la mieux indiquée pour ces macérations dont la durée varie avec le produit à obtenir.

MÉTAUX AUTRES QUE LE FER

Procédé permettant au four électrique d'extraire, d'obtenir des minerais siliceux le nickel y contenu, par Malske, rep. par Brandon. — (Br. -— 20 avril 1900. — 6 avril 1900.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à mélanger au minerai de la chaux vive en quantité suffisante pour enlever la silice de l'oxydule de nickel, avec addition ou non de charbon. On obtient ainsi une fonte qui contient, à part le nickel, un peu de fer mais pas de soufre et très peu de silicium. C'est en général le charbon des électrodes qui sert d'agent réducteur par production de carbure.

MÉTAUX. — FER ET ACIER. — ÉLECTROMÉTALLURGIE

Perfectionnements apportés à la fabrication de l'acier, par Talbot, rep. par Mennous et Thierry — (Br. 301237. — 14 juin 1900. — 28 septembre 1900.)

Objet du brevet.— Procédé consistant,dans la fabrication de l'acier à four ouvert, à avoir dans le four une charge partielle de métal fondu ayant une couverte de laitier, à ajouter une charge de métal fondu impur ou partiellement purifié. On peut opérer sur sole basique, mais il est préférable d'avoir une garniture basique. Ainsi un four contenant 60 à 80 $^0/_0$ de sa capacité totale d'acier fondu purifié est additionné de 40 à 20 $^0/_0$ de métal fondu obtenu directement au transformateur, ou mélangeur, du convertisseur Bessemer au cubilot ou de tout autre fourneau. Avant l'addition de fonte de fer liquide, il est préférable de toujours recouvrir le bain d'acier d'une bonne couche de laitier ferrugineux basique en faisant les additions nécessaires de chaux et de minerai. La fonte se purifie rapidement au contact de ce laitier basique, de temps en temps si c'est nécessaire on fait des additions basiques. Ces additions ordinaires de ferro-manganèse ou de spiegel se font dans la poche, suivant la quantité d'impuretés qu'il contient on évite une plus ou moins grande quantité de laitier, soit avant, soit après que le métal est versé.

Procédé pour tremper le fer et l'acier, par Gentoux, rep. par Duvinage. — (Br. 301912. — 8 juillet 1900. — 11 octobre 1900.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à enduire préalablement l'accès d'un mélange de charbon de bois, de farine de blé, de chaux et de graisse de pied de bœuf ; les pièces étant alors chauffées et refroidies à l'abri de l'air dans un bain d'eau ammoniacale recouverte d'une couche d'huile de naphte, ou d'huile au fond de laquelle se trouve une pâte de chaux dans laquelle les pièces sont enfoncées et restent au moins 1 heure.

Procédé de traitement de l'acier pour outils ou projectiles, par Hay, rep. par Assi et Genès. — (Br. 302762. — 4 août 1900. — 13 novembre 1900.)

Objet du brevet. — Procédé de traitement des aciers à durcissement spontané destiné à les rendre plus durables et capables de couper beaucoup plus rapidement que les outils ordinaires et de résister beaucoup mieux aux effets de la chaleur produite par le frottement.

Description. — On prend pour cela un acier contenant moins de 1 $^0/_0$ de manganèse de préférence 0,4 $^0/_0$; tungstène moins de 10 $^0/_0$, soit 8 $^0/_0$, au lieu de tungstène, molybdène moins de 15 $^0/_0$, soit 12 $^0/_0$ ou mieux encore 10 $^0/_0$; chrome 20 $^0/_0$, on le chauffe à 1050-1150° C. environ à l'abri de l'air, en le couvrant d'une couche de chaux, on refroidit ensuite lentement, puis on rechauffe et l'on trempe.

Procédé de fabrication de ferro-nickel, par Cohn et Geisenberger, rep. par Chassevent. — (Br. 303509. — 4 septembre 1900. — 3 décembre 1900.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter par l'acier chlorhydrique les minerais complexes de nickel attaquables par les acides, à précipiter le cuivre par l'acide sulfhydrique, ensuite évaporer, sécher les chlorures et traiter par la vapeur d'eau pour récupérer l'acide chlorhydrique, enfin utiliser les oxydes pour la fabrication du ferro-nickel. Ce traitement s'applique très bien aux mattes du Canada de composition suivante : 36 $^0/_0$ de cuivre, 52 $^0/_0$ de fer et 18 $^0/_0$ de nickel.

Méthode nouvelle de confection des soles des fours Martin-Siemens, par Société Briel, rep. par Faugé. — (Br. 306239. — 13 décembre 1900. — 15 mars 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à garnir la voûte et les côtés du four comme à l'ordinaire, puis à mettre le feu, à jeter dans le four de la dolomie additionnée de paille de fer, à égaliser le tout, à laisser refroidir au moment convenable, puis le four est prêt à fonctionner.

BREVETS CONCERNANT LES MATIÈRES COLORANTES AU POINT DE VUE DE LEURS APPLICATIONS A LA TEINTURE

Analysés par M. WAHL

A. — BREVETS ANGLAIS

Préparation de produits intermédiaires à la fabrication de matières colorantes, par A. GREEN, A. MEYENBERG et la CLAYTON ANILIN C°, Manchester. — (Br. anglais 4792. — 13 mars 1900.)

Objet du brevet. — Préparation d'acides mono et dithiosulfoniques de la forme R — S — SO^3H dérivés des monanimes et des métadiamines aromatiques, par l'action de l'acide sulfureux sur les disulfures.

Description. — Ces disulfures sont obtenus en faisant agir le soufre sur les amines dans des conditions bien déterminées. La quantité de soufre et aussi la température à laquelle on opère la réaction ont une grande influence. Pour convertir ces sulfures en acides thiosulfoniques on les traite par de l'acide sulfureux, mais il n'est pas nécessaire pour cela d'isoler les disulfures à l'état pur. On peut se servir du produit brut, le dissoudre dans un dissolvant convenable et le traiter par l'acide sulfureux gazeux.

Exemple. — L'orthodisulfure d'aniline :

AzH² AzH²
— S — S —

qui a déjà été décrit par Hoffmann [1] s'obtient en chauffant 3 atomes de soufre avec 2 molécules d'aniline à température pas trop élevée.

100 kilogrammes du chlorhydrate de ce disulfure sont mélangés avec 300-500 litres d'eau de façon à former une pâte homogène que l'on sature à froid avec de l'acide sulfureux. On laisse reposer pendant quelque temps puis on fait bouillir en continuant à faire passer l'acide sulfureux. On filtre le liquide et en refroidissant la liqueur filtrée, l'acide aniline o-thiosulfonique cristallise en aiguilles incolores.

Il donne avec l'acide nitreux un diazosulfure $C^6H^4Az^2S$ décrit par Jacobson [2] qui ne se combine pas aux phénols pour donner des colorants, ce qui le distingue de l'acide aniline p-thiosulfonique obtenu avec le paradisulfure préparé par Hoffmann [3].

Ces acides thiosulfoniques doivent servir à la préparation de matières colorantes.

Perfectionnements dans la préparation de matières colorantes disazoïques, par K. ŒHLER et Cie à Offenbach. — (Br. anglais 14725. — 16 août 1900. — 29 juin 1901.)

Objet du brevet. — Combinaison des acides acétyl-amidonaphtolsulfoniques avec les produits intermédiaires résultant de la combinaison des paradiamines avec les acides oxycarboxyliques.

Description. — *Exemple.* — On dissout 9,2 p. de benzidine ou 10,6 p. de toluidine ou 12 2 p. de diamoïdine dans 28,5 p. d'HCl à 20° Bé et 300 parties d'eau et l'on tétrazote à + 5° en ajoutant 7 parties de nitrite de sodium dissous dans 50 parties d'eau.

La solution du tétrazoïque est ensuite versée dans une solution froide de 7,3 p. d'acide salicylique et 24 parties de carbonate de sodium dans 400 parties d'eau. Au produit intermédiaire ainsi formé on ajoute une liqueur renfermant 14,8 p. d'acide acétyl-2,5-amidonaphtol-7-sulfonique, et on abandonne pendant 24 heures puis on chauffe à 80-90° et précipite par le sel.

Le colorant ainsi obtenu avec la benzidine, et qui possède la formule :

$$C^6H^4 - Az = Az - C^6H^3 \langle {COOH \atop OH}$$
$$|$$
$$C^6H^4 - Az = Az - C^{10}H^4 \langle {SO^3H \atop {OH \atop AzH(COCH^3)}}$$

teint le coton non mordancé en rouge solide au lavage et à la lumière.

Perfectionnements dans la préparation des matières colorantes disazoïques, par K. ŒHLER, à Offenbach. — (Br. anglais 10277. — 17 mai 1901. — 29 juin 1901.

Objet du brevet. — Combinaison des produits intermédiaires résultant de l'action des tétrazodiamines sur les acides oxycarboxylés avec les acides benzoylamidonaphtolsulfoniques.

Description. — Dans le brevet 14725 de 1900 (précédent) les auteurs ont décrit des matières colorantes dérivées des acides acétyl-amidonaphtolsulfoniques ; on peut de même se servir des acides benzoyl-amidonaphtolsulfoniques. Les matières colorantes ainsi préparées possèdent des nuances plus bleues et plus claires et sont, par suite, plus importantes.

La méthode de préparation de ces colorants ne diffère pas de celle du brevet précédent.

(1) *Berichte*, XII, p. 236.
(2) *Berichte*, XXI, p 2304.
(3) *Berichte*, XXVII, p. 2413.

Perfectionnements dans la préparation de colorants azoïques et de produits intermédiaires, par les Farbenfabriken Bayer et C°. — (Br. anglais 12899. — 17 juillet 1900. — 29 juin 1901.)

Objet du brevet. — 1° Procédé de préparation de nouvelles urées mixtes consistant à traiter par le phosgène $COCl^2$ un mélange de 2 molécules d'amidonaphtols différents.

2° Préparation de thio urées en traitant les mêmes mélanges par le thiophosgène ou le sulfure de carbone.

3° Préparation de nouveaux colorants azoïques en combinant ces nouvelles urées aux diazoïques ou en traitant les colorants azoïques provenant des amidonaphtols par le phosgène ou le thiophosgène en solution alcaline.

Description. — Exemple I. — On dissout un mélange de 12 parties d'acide β-amido-α_3-naphtol-β_4-sulfonique et 12 parties de β_1-amido-α_4-naphtol-β_3-sulfonique dans 200 parties d'eau et 25 parties de carbonate de sodium. On fait passer dans le liquide un courant de gaz phosgène et la réaction est terminée quand un essai acidifié par l'acide chlorhydrique ne laisse plus déposer d'acide amidonaphtolsulfonique. La nouvelle urée est précipitée par l'addition de sel marin, elle possède la constitution :

HO^3S — [naphtalène] — AzH — CO — AzH — [naphtalène] — SO^3H ; OH ; OH

Exemple II. — Le dérivé sulfuré correspondant se prépare en ajoutant à une dissolution de 12 parties d'acide β_1-amido-α_3-naphtol-β_4-sulfonique et 12 parties d'acide β_1-amido-α_4-naphtol-β_3-sulfonique dans 150-200 parties d'eau et du carbonate de soude, 200 parties d'alcool et 20-25 parties de sulfure de carbone et 0,4 à 0,5 de soufre. On fait bouillir jusqu'à ce que l'hydrogène sulfuré cesse de se dégager, on filtre alors,et précipite par NaCl après avoir chassé l'alcool et le sulfure de carbone en excès.

Ces composés peuvent ensuite être combinés à des diazoïques, quand on les combine avec 1 molécule d'un diazoïque, la combinaison se fait de préférence en solution faiblement acide avec 2 molécules, au contraire, en solution alcaline. On peut naturellement aussi remplacer 2 molécules d'un diazoïque par 1 molécule d'un tétrazoïque.

La combinaison de l'acide carbonyl-dioxy-dinaphtylaminedisulfonique et du chlorure de diazotoluène teint le coton non mordancé en rouge.

Enfin on peut également préparer ces colorants, en faisant réagir le chlorure de phosgène, ou le thiophosgène sur les colorants monoazoïques, ainsi : à une solution préparée avec 10 parties du sel de sodium du colorant azoïque résultant de la combinaison du chlorure de diazobenzène avec l'acide β_1-amido-α_3-naphtol-β_4-disulfonique en solution alcaline, on ajoute une solution de 20 à 30 parties de carbonate de soude et on fait passer dans le mélange un courant de gaz phosgène, à 40-50°C. La couleur du liquide d'abord jaune devient rouge jaunâtre et la réaction étant terminée, on précipite le colorant par du sel marin. La matière colorante possède la constitution :

HO^3S —, C^6H^5 — Az = Az — [naphtalène] — AzH — CO — AzH — [naphtalène] — SO^3H, — Az = Az — C^6H^5 ; OH ; OH

et teint le coton non mordancé en orangé.

Préparation de matières colorantes, par Léopold Cassella, à Francfort. — (Br. anglais 14220. — 8 août 1900. — 29 juin 1901.)

Objet du brevet. — Condensation des acides amido-oxy-benzoylbenzoïques avec le pyrogallol, l'acide gallique, le tannin, ou l'acide gallamique.

Description. — Ces colorants teignent la laine et le coton mordancé en nuances bleu foncé, exceptionnellement solides au foulon et à la lumière.

Exemple. — 28,5 kil. d'acide diméthylamidooxybenzoylbenzoïque sont dissous dans 120 kilogrammes d'acide sulfurique vers 90°C. On chauffe alors à 100° et ajoute 15 kilogrammes de pyrogallol. on arrive ainsi à 110° et après 4 à 5 heures de réaction, la masse est dissoute dans 200 litres d'eau et le colorant se sépare en petits cristaux, peu solubles dans l'eau, solubles dans l'acide acétique et dans les alcalis.

Productions de nouvelles matières colorantes disazoïques, par la Badische anilin und Soda Fabrik. — (Br. anglais 14830. — 18 août 1900. — 29 juin 1901.)

Objet du brevet. — Combinaison des diazoïques avec l'acide amidophénolsulfonique, diazotation du produit intermédiaire et combinaison avec un nouveau composant.

Description. — Dans le brevet allemand 74111 les auteurs ont décrit un acide amidophénolsulfonique désigné sous le nom d'acide amidonaphtolsulfonique III et obtenu en sulfonant l'acide métanilique et fondant avec les alcalis l'acide disulfonique.

Cet acide amidonaphtolsulfonique convient spécialement à la préparation de colorants azoïques ; les disazoïques préparés avec ce produit comme terme intermédiaire teignent la laine en rouge, rouge

violet ; ces nuances virent au bleu, au bleu vert ou au noir par un traitement aux chromates. Ces teintures sont alors d'une solidité remarquable à tous les agents et de plus les nuances bleues conservent leur teinte à la lumière artificielle.

Exemple. — On diazote 44,5 p. d'acide naphtylaminesulfonique 1,5 et on mélange le diazoïque avec une solution de 40 parties d'acide amidonaphtolsulfonique III dans 400 parties d'eau et 40 parties d'acétate de soude cristallisé. On mélange pendant 7 heures après quoi la diazotation est terminée ; l'amidoazoïque ainsi préparé est diazoté au moyen de 14 parties de nitrite de soude, 138 parties d'HCl (30 °/₀ HCl) et 800 parties de glace ; la diazotation se fait rapidement, on verse alors dans une dissolution renfermant 104 parties de sel de sodium de l'acide naphtoldisulfonique-2-3-6 dans 1400 parties d'eau et 106 parties de carbonate de soude. Quand la combinaison est terminée on filtre, presse et on sèche.

Perfectionnement dans le procédé de réduction de l'indigo, par la Société Flick, frères, à Opladen, près Cologne. — (Br. anglais 10833. — 25 mai 1901. — 6 juillet 1901.)

Objet du brevet. — Réduction de l'indigo au moyen de métaux finement divisés tels que le fer, le zinc, et l'ammoniaque en ayant soin que la température ne dépasse pas 5°.

Description. — Dans un brevet antérieur, n° 2009, analysé plus haut, les auteurs ont déjà revendiqué ce procédé de réduction, mais ils ont trouvé depuis qu'il est nécessaire de prendre certaines précautions, sans quoi la réaction est trop vive et la réduction va trop loin.

Dans un pot couvert, muni d'un agitateur et d'un système de réfrigération, on introduit 10 kilogrammes d'indigo pur mélangé à 4-5 kilogrammes de poudre de zinc. Quand le mélange est devenu homogène, on refroidit jusque vers + 5° et on ajoute 20 litres d'ammoniaque à 25 °/₀. On refroidit constamment de façon que cette température de + 5° ne soit jamais dépassée.

Préparation de matières colorantes, par Léopold Cassella et C°, à Francfort. — (Br. anglais 16247. — 12 septembre 1900. — 13 juillet 1901.)

Objet du brevet. — Chauffage avec le soufre et les sulfures alcalins de la dialkylamido-oxydiphénylamine.

Description. — Quand on fond les p-dialkylamidooxydiphénylamines avec du soufre et des sulfures alcalins sans prendre de précaution on obtient un colorant gris bleu ; au contraire, si la température ne dépasse pas certaines limites on arrive à un colorant bleu pur.

Exemple. — On introduit graduellement 25 kilogrammes de diméthylamido-p-oxydiphénylamine dans un mélange fondu et chauffé à 90°C. de 50 kilogrammes de sulfure de sodium cristallisé, 12 kilogrammes et demi de soufre et 10 litres d'eau. On élève alors la température à 110° et on la maintient en rajoutant de l'eau. Il se sépare d'abord une résine verdâtre qui se dissout peu à peu, après 24 heures, la fonte a pris l'aspect d'une résine. On peut la sécher lentement et s'en servir directement pour la teinture, ou on peut la dissoudre et la reprécipiter par du sel marin. C'est une poudre à reflets cuivrés, soluble dans les alcalis et le sulfure de sodium.

Préparation de matières colorantes, par Léopold Cassella et C°. — (Br. anglais 14836. — 18 août 1900. — 20 juillet 1901.)

Objet du brevet. — Fusion avec le soufre et les sulfures alcalins des dérivés hydroxylés ou amidés des azines.

Description. — Ces matières colorantes teignent le coton directement en violet ou en rouge. La substance dont ils dérivent est l'amidooxyphénazine de Nietzki (1).

[Formule : AzH^2, Az, Az, OH]

Celle-ci fondue avec le soufre et les sulfures donne un rouge bleuâtre. Le safranol (2).

[Formule : O, Az, Az, OH, C^6H^5]

donne un violet pur. On peut également se servir d'éthosafrol.

Exemple. — 10 kilogrammes d'amidooxyphénazine sont ajoutés graduellement à un mélange de 50 kilogrammes de sulfure de sodium cristallisé, 20 kilogrammes de soufre et 10 litres d'eau chauffés à 90-100°. On élève alors la température à 140-150° et on continue la chauffe jusqu'à ce qu'un échantillon de la fonte se dissolve entièrement dans l'eau avec une couleur noir violet. Finalement on chauffe à 170° jusqu'à sec.

Le colorant teint le coton en violet brun d'une grande intensité et d'une grande solidité.

Remarque. — Nous avons déjà analysé ici un brevet à peu près identique. C'est le brevet 7333 de l'Aktiengesellschaft für Anilin Fabrikation de Berlin, du 20 avril 1900. On y revendique un procédé de préparation d'une matière colorante *noire* consistant à fondre l'acide amidooxyphénazine sulfonique avec le soufre et les sulfures alcalins :

[Formule : AzH^2, Az, Az, SO^3H, OH]

(1) Nietzki. — *Berichte*, XXVIII, p. 2975.
(2) Jaubert. — *Berichte*, XXVIII, p. 273.

L'introduction du groupe sulfonique a donc une très grande influence car le dérivé non sulfoné fournit d'après Cassella un violet brun.

Il est très probable que le groupe sulfonique intervient dans la réaction par le soufre qu'il renferme et fournit par suite un dérivé noir plus sulfuré.

Préparation de nouveaux produits intermédiaires du groupe de l'indigo et de colorants qui en dérivent, par la Badische anilin und Soda fabrik. — (Br. 16566. — 17 septembre 1900. — 20 juillet 1901.)

Objet du brevet. — Préparation d'acide anthranilodiacétique en traitant l'acide anthranilique par 2 molécules d'acide chloracétique et transformation de cet acide anthranilodiacétique acide en acide indoxylacétique et en colorants.

Description. — Dans la préparation de l'acide phénylglycérine orthocarbonique il se forme un produit secondaire qui est l'acide anthranilodiacétique :

$$C^6H^4 \left\langle \begin{array}{l} Az \left\langle \begin{array}{l} CH^2 - COOH \\ CH^2 - COOH \end{array} \right. \\ COOH \end{array} \right.$$

On l'obtient en faisant réagir 2 molécules d'acide monochloracétique sur l'acide anthranilique. Cet acide est facilement converti en dérivés de l'indoxyle et ceux-ci en indigo. Quand on traite, par exemple, le nouvel acide par un alcali ou une terre alcaline en solution aqueuse il se forme un acide indoxylacétique, on l'obtient également quand on emploie comme agents de condensation le chlorure de zinc ou l'acide sulfurique ou l'anhydride acétique.

L'acide anthranilodiacétique peut encore subir la même transformation quand on chauffe ses sels avec des alcalis à 200° et qu'on traite la fonte par des acides minéraux. Il se forme un acide indoxylcarboxylé. Ces deux dérivés indoxyliques oxydés en solution alcaline sont convertis en acide indigo diacétique.

Cet acide teint la laine en bleu-vert.

Perfectionnements dans la préparation de matières colorantes de la série de l'anthracène, par la Badische anilin und Soda fabrik. — (Br. anglais 15185. — 25 août 1900. — 29 juillet 1901.)

Objet du brevet. — 1° Traitement des diamidoanthraquinones 1-1' ou 1-3 ou bien du mélange des deux par le brome. 2° Condensation des dérivés bromés avec les amines aromatiques.

Description. — Les auteurs ont décrit dans le brevet 8051 de 1899 [1] des nouveaux dérivés bromés obtenus en traitant la diamidoanthraquinone 1-4' par les halogènes puis des matières colorantes préparées en condensant ces nouveaux produits avec les amines aromatiques,

On peut soumettre à un traitement semblable la diamidoanthraquinone 1-1' ou bien le mélange des deux isomères. On peut également employer les produits de la bromuration des diamidoanthraquinone sulfoniques.

Exemple. — On fait fondre 10 parties de paratoluidine et on y introduit en agitant bien 1 partie du produit de la bromuration de l'acide sulfonique de la diamidoanthraquinone 1-1'. On chauffe ensuite à l'ébullition ; la couleur de la masse qui était d'abord rouge devient bleu vert. On chauffe jusqu'à ce que la couleur ne change plus, laisse refroidir et reprend par l'alcool. La matière colorante est ensuite solubilisée par sulfonation.

Préparation de nouveaux colorants de la série de l'anthracène, par les Farbenfabriken Bayer, à Elberfeld. — (Br. anglais 15391. — 29 août 1900. — 27 juillet 1901.)

Objet du brevet. — Préparation de dérivés alphylés de la nitroquinizarine et sulfonation des produits ainsi obtenus.

Description. — Les auteurs ont indiqué dans le brevet 23927 de 1894 qu'en condensant la quinizarine avec les amines aromatiques l'un des hydroxyles, ou bien même tous les deux sont remplacés par le groupe alphylamidé. On peut traiter également la nitroquinizarine par les amines aromatiques ; telles que l'aniline, les toluidines, les naphtylamines, etc., mais dans ce cas c'est le groupe nitré qui se trouve remplacé :

[Formule : nitroquinizarine (OH, OH, AzO^2, CO, CO) → dérivé (OH, OH, AzH—R, CO, CO)]

En traitant ces produits par l'acide sulfurique fumant on les transforme en colorants teignant la laine mordancée ou non.

Exemple. — On chauffe au bain-marie un mélange de 10 parties d'α-nitroquinizarine et 100 parties de paratoluidine jusqu'à ce que la couleur de la fonte ne change plus. On laisse ensuite refroidir à 50° puis on verse dans 200 parties d'alcool éthylique ce qui précipite le nouveau composé sous forme de fines aiguilles. Pour sulfoner ce produit de condensation, on en dissout 10 parties dans 100 parties d'acide sulfurique monohydraté et on chauffe à 50-70° C. jusqu'à ce qu'un essai soit complètement soluble dans l'eau. On laisse refroidir et verse dans 1000 parties d'eau glacée, l'acide sulfonique inso-

(1) *Moniteur Scientifique*, 1900, p. 173 (brevets).

luble dans les acides minéraux dilués se précipite. Il teint la laine non mordancée en rouge violet, et la laine chromée en bleu vert.

Préparation de nouveaux produits intermédiaires et de nouvelles matières colorantes qui en dérivent, par la BADISCHE ANILIN UND SODA FABRIK. — (Brevet anglais 16998. — 24 septembre 1900. — 27 juillet 1901.)

Objet du brevet. — Traitement du dinitrodichlorobanzène par un sulfocyanure alcalin, condensation du produit obtenu avec les amines, puis fusion avec du soufre et les sulfures alcalins.

Description. — Dans l'action des sulfocyanures alcalins sur le dinitrodichlorobenzène, les deux atomes de chlore se trouvent remplacés par le groupe (SCAz). Le mode de formation de ce composé indiquerait qu'il est représenté par :

SCAz, AzO^2, SCAz, AzO^2 (formule)

SCAz, AzO^2, X, AzO^2 (formule)

Il réagit facilement avec les amines aromatiques ou leurs produits de substitution pour fournir des produits de condensation dans lesquels X représente le résidu d'un composé amidé tel que le p-amidophénol, l'acide p-amidosalicylique, etc. Ces produits de condensation, fondus avec du soufre et des sulfures alcalins, donnent des matières colorantes directes.

Exemple. — On dissout 474 parties de 1-3 dinitro 4-6 de chlorobenzène dans 1 000 parties d'acétone, on y ajoute 390 parties de sulfocyanure de potassium et on agite la solution pendant quelque temps. A la température ordinaire, le produit de condensation ne tarde pas à se séparer mélangé avec le chlorure de potassium. On essore, lave à l'eau et sèche.

Le métadinitrodisulfocyanobenzène est ensuite condensé avec le p-amidophénol ; pour cela, on mélange 282 parties de ce produit avec 110 parties de paraamidophénol, 150 parties d'acétate de sodium, et 2 500 parties d'alcool, le tout est chauffé pendant 8 heures à 60-65°, le produit de condensation se sépare.

Pour le transformer en matière colorante, on commence par chauffer 300 parties de sulfure de sodium cristallisé, 80 parties de soufre, 150 parties d'eau, puis quand le tout est homogène, on laisse refroidir à 40° et on y ajoute petit à petit 100 parties de o-p-dinitro-métasulfocyano-para-hydroxydiphénylamine en s'arrangeant de façon à ce que la température ne s'élève pas au-dessus de 90-100°C. On continue alors à chauffer à 160-180° jusqu'à ce que la masse soit complètement sèche, on l'emploie alors directement pour la teinture.

Préparation de matières colorantes jaune-orangé appartenant à la série des acridines, par l'AKTIENGESELLSCHAFT FÜR ANILINFABRIKATION DE BERLIN. — (Br anglais 18107. — 11 octobre 1900. — 27 juillet 1901.)

Objet du brevet. — Transformation du tétra-amido-ditolylméthane en colorants jaune-orangé en le chauffant sous pression avec de l'acide chlorhydrique et de l'alcool.

Description. — On a déjà signalé, dans le brevet 5114 de 1895, la formation des colorants acridiniques teignant le cuir ou le coton tanné en nuances rouge brun et obtenus en chauffant le tétra-amido-ditolylméthane avec de l'alcool et de l'acide sulfurique concentré. Cependant, il se dégage dans cette réaction de l'acide sulfureux, et il semble que la réaction ne se borne pas simplement à une condensation et une alcoylation ; les colorants résultants sont ternes.

Si l'on chauffe ces tétra-amidodérivés avec de l'alcool et de l'acide chlorhydrique sous pression, on obtiendra des colorants d'une pureté remarquable.

Exemple : 20 kilogrammes de tétra-amido-ditolylméthane, obtenu au moyen de la métatoluylènediadiamine et la formaldéhyde, sont chauffés avec 32 kilogrammes d'alcool méthylique et 36 kilogrammes d'acide chlorhydrique à 20° Bé, à 150-160° sous pression. La réaction terminée, on distille l'alcool, dissout le résidu, l'eau, et précipite la matière colorante par le sel et le chlorure de zinc. C'est une poudre orangé teignant le coton tanné, en nuances très pures.

Préparation de matières colorantes directes contenant du soufre, par l'AKTIENGESELLSCHAFT FÜR ANILINFABRIKATION. — (Br. anglais 19667. — 2 novembre 1900. — 10 août 1901.)

Objet du brevet. — Réaction avec le soufre et les sulfures alcalins de la dinitrochlorooxydiphénylamine en solution aqueuse :

AzO^2 — AzO^2 — AzH — Cl, OH (formule)

Dans le brevet allemand 113515 on a décrit un colorant noir verdâtre teignant directement le coton, et obtenu en fondant avec le soufre et les sulfures alcalins la dinitrooxychlorodiphénylamine de la constitution ci-dessus. Les auteurs ont découvert que si l'on traite cette diphénylamine substituée par les sulfures alcalins en solution aqueuse on obtient un colorant tout différent ; il teint le coton en rouge violet intense.

Exemple : 90 kilogrammes de sulfure de sodium cristallisé et 31 kilogrammes de soufre sont dissous dans 90 litres d'eau et à la solution on ajoute 30 kilogrammes de dinitrooxychlorodiphénylamine, puis on chauffe à 80-85°. On amène à l'ébullition qu'on maintient pendant 22 heures. En faisant passer un courant d'air il se forme un précipité brun noir soluble dans le sulfure de sodium.

Préparation d'un colorant pour laine, par MEISTER, LUCIUS et BRÜNING, à Hœchst. — (Br. anglais 18624. — 18 octobre 1900. — 3 août 1901.)

Objet du brevet. — Préparation d'un colorant disazoïque en combinant le tétrazoïque de l'acide o-o-diamido p-phénolsulfonique avec 2 molécules de β-naphtol.

Description. — Exemple : 20,4 kil. de ortho-ortho-diamido-para-phénolsulfonique (obtenu par la réduction du dinitré correspondant) sont tétrazotés et la solution du tétrazoïque ajoutée à une solution alcaline de 29,2 kil. de β-naphtol dans 60 kilogrammes de soude caustique à 40° Bé. Le colorant est ensuite précipité par le sel, il teint la laine en brun rouge qui, après traitement au chrome devient violet noir solide.

Préparation d'une matière colorante brune directe, par l'AKTIENGESELLSCHAFT FÜR ANILINFABRIKATION, Berlin. — (Br. anglais 18826. — 22 octobre 1900. — 3 août 1901.)

Objet du brevet. — Fusion avec le soufre et les sulfures alcalins du trinitrotoluène 2.4.6.

Exemple : 8 parties de sulfure de sodium cristallisé et 3 parties de soufre sont dissous dans 10 parties d'eau, on y ajoute lentement 1 partie de trinitrotoluène ; le mélange est évaporé à sec puis chauffé pendant plusieurs heures à 180–220°. Le produit brut peut être employé directement à la teinture ; il teint le coton non mordancé en brun jaune très intense.

Préparation d'un colorant brun teignant le coton directement, par l'AKTIENGESELLSCHAT FÜR ANILINFABRIKATION DE BERLIN. — (Br. anglais 18827. — 22 octobre 1900. — 3 août 1901.)

Objet du brevet. — Fusion avec le soufre et les sulfures alcalins du colorant azoïque résultant de la combinaison du diazonitroamidophénol avec la métatoluylènediamine.

Description. — Exemple : Le colorant azoïque résultant de la combinaison de 15,4 kil. de nitroamidophénol avec 12,2 kil. de métatoluylènediamine est ajouté lentement à une solution de 115 kilogrammes de sulfure de sodium cristallisé, 29 kilogrammes de soufre dans 25 litres d'eau à une température de 80° C. La masse bien agitée, est chauffée lentement à 160° pendant 1 heure, puis à 200-205° pendant 3 heures. Le produit forme une masse noire poreuse qui peut servir directement à la teinture. Il teint le coton non mordancé en olive brun très solide.

Le nitroamidophénol employé a pour constitution (OH. AzH^2. AzO^2 = 1.2.4).

Préparation de colorants directs soufrés dérivés de la dinitronaphtaline-1.8 et 1.5, par les FARBWERKE MEISTER, LUCIUS ET BRÜNING, à Hœchst.

Objet du brevet. — Fusion avec les polysulfures alcalins, en présence de sels de zinc, des dinitronaphtalines-1.5 ou 1.8 ou des produits résultant de l'action du sulfite ou du bisulfite sur eux.

Description. — Les auteurs ont trouvé qu'en chauffant les dinitronaphtalines-1.5 ou 1.8 à 150° avec des sulfures alcalins et du soufre ou avec des sulfures alcalins en présence de sels de zinc, il se forme des colorants très intenses. La présence des sels de zinc a pour effet d'augmenter considérablement le pouvoir colorant du produit. Il est possible que les sels de zinc ont une action condensante sur le produit de l'action des sulfures sur ces dérivés nitrés qui, lui, a un pouvoir colorant bien moindre.

Exemple : On mélange 40 parties de 1.8-dinitronaphtaline avec 320 parties de $Na^2S + 9Aq$, 120 parties de soufre et 30 parties de $ZnCl^2$; on chauffe graduellement à 150-160°, puis à 220°, on ferme alors le récipient et continue à chauffer pendant plusieurs heures. La masse peut servir directement à la teinture, elle teint le coton non mordancé en noir brun. On peut également employer l'isomère 1.5 ou bien le mélange des deux qui constitue un produit industriel. On peut encore se servir des composés qui se forment quand on traite ces nitrés par le sulfite ou le bisulfite de sodium.

Préparation de colorants allant du jaune orangé au rouge, par les FARBWERKE MEISTER, LUCIUS et BRÜNING, à Hœchst. — (Br. anglais 20276. — 10 novembre 1900. — 10 août 1901.)

Objet du brevet. — Préparation de colorants pour mordants en combinant le diazo-ortho-amidophénol, ou l'acide 2-3-amidonaphtol-6-sulfonique avec la 1-phényl-5-pyrazolone.

Description. — L'application des colorants pour mordants ayant pris une grande extension, le besoin s'est fait sentir d'avoir à sa disposition des produits dont la nuance varie du jaune au rouge.

De tels colorants s'obtiennent en combinant la phénylpyrazolone avec les diazo-ortho-amidophénol ou ses dérivés. Ils acquièrent une grande solidité par un chromage et ce fait est très remarquable car tous les colorants azoïques de la pyrazolone connus jusqu'ici sont détruits par les oxydants.

Préparation d'indigo. par les FARBWERKE MEISTER, LUCIUS et BRÜNING, à Hœchst. — (Br. anglais 21731. 30 novembre 1900. — 10 août 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à chauffer l'acide orthochlorobenzoïque ou orthobromobenzoïque avec du glycocolle et un excès d'alcali, puis à oxyder la solution alcaline du produit de la réaction.

Description. — Exemple : On mélange intimement 2 parties d'acide orthochlorobenzoïque avec 1 partie de glycocolle et 1 à 2 parties de soude ou de potasse caustique et on chauffe le mélange de préférence à l'abri de l'air.

La température de la masse atteint rapidement 200° C., on chauffe encore un certain temps à 250° jusqu'à ce que la couleur soit orangé jaune foncé. On laisse ensuite refroidir et on dissout la masse dans l'eau ; on neutralise la soude par un courant de CO^2, filtre et fait passer un courant d'air. L'indigo se sépare et est recueilli et lavé.

Remarque. — Dans cette réaction il se forme évidemment l'acide phénylglycineorthocarbonique comme terme intermédiaire

$$C_6H_4(COOH)Cl + AzH^2 - CH^2 - COOH = C_6H_4(COOH) - AzH - CH^2 - COOH + HCl$$

sur lequel réagit la soude. C'est donc simplement l'application du procédé de Heumann. Le seul point intéressant c'est la préparatiou de l'acide phénylglycineorthocarboxylé. Ce dernier s'obtenait jusqu'ici par une méthode pour ainsi dire inverse qui consiste à traiter l'acide anthranilique par l'acide monochloracétique.

$$C_6H_4 \begin{cases} - COOH \\ - AzH^2 \end{cases} + \underset{\displaystyle Cl}{CH^2} - COOH = C_6H_4 \begin{cases} - COOH \\ - AzH - CH^2 - COOH \end{cases} + HCl$$

L'acide anthranilique s'obtient par un procédé assez long en partant de la phtalimide quoique sans difficultés. Il reste donc à savoir si l'acide orthochlorobenzoïque est d'un accès plus facile.

Préparation de nouvelles matières colorantes azoïques, par la Badische anilin und Sodafabrik. — (Br. anglais 18366. — 15 octobre 1900. — 17 août 1901.)

Objet du brevet. — Combinaison du diazoïque des acides 1.8-amidonaphtol-4.7-disulfonique ou 1.8-amidonaphtol-5-7-disulfonique avec l'α-naphtylamine.

Description. — On connaît des colorants monoazoïques obtenus en combinant les acides diazonaphtolsulfoniques-1.8 avec l'α-naphtylamine, ils donnent sur laine des nuances devenant brun noir après chromage. Dans le présent brevet on décrit des colorants azoïques obtenus au moyen des acides amidonaphtoldisulfoniques-1.8.5.7 ou 1.8.4.7. L'acide 1.8.4.7. peut s'obtenir par sulfonation de l'acide amidonaphtolsulfonique-1.8.4 : on opère de la façon suivante :

On introduit dans 600 parties d'acide sulfurique monohydraté, 200 parties d'acide amidonaphtol-1.8.4-sulfonique et on y ajoute 300 parties d'acide fumant contenant 23 % SO^3. La sulfonation se fait sans chauffer et quand il n'y a plus d'acide amidonaphtolsulfonique-1.8.4, on verse dans 1 500 parties d'une solution saturée de sel diluée avec 7 500 parties d'eau ; le sel de sodium de l'acide 1.8-amidonaphtol-4.7-disulfonique se précipite.

La diazotation et la combinaison avec l'α-naphtylamine ne présentent rien de particulier.

Préparation de nouveaux colorants du triphénylméthane, par les Farbenfabriken Bayer et C°. — (Br. anglais 18448. — 16 octobre 1900. — 17 août 1901.)

Objet du brevet. — Condensation des tétralkyldiamidodenzhydrols avec la dibenzylmétaxylidinedisulfonique, ou bien la condensation des hydrols avec la dibenzylmétaxylidine et sulfonation de la leucobase.

Description. — Les auteurs ont décrit dans le brevet 19062 de 1891 un procédé de préparation de colorants du triphénylméthane consistant à condenser les tétralkyldiamidobenzhydrols avec la dibenzylanilinedisulfonique.

On a trouvé depuis que si l'on remplace la dibenzylanilinedisulfo par la dibenzylmétaxylidinedisulfosymétrique

$$(CH^3)_2C_6H_3 - Az \begin{cases} CH^2 - C^6H^4 - SO^3H \\ CH^2 - C^6H^4 - SO^3H \end{cases}$$

on obtient des colorants de valeur. Ces colorants renferment deux groupes CH^3 en ortho par rapport au carbone central, et sont remarquables par leur belle nuance bleu pur et par leur grande solidité aux alcalis.

Exemple : On dissout 16,5 p. du sel de sodium de l'acide dibenzylmétaxylidinedisulfonique (préparé d'après le brevet 19062 de 1891) dans 200 parties d'eau et on ajoute cette solution à une autre préparée au moyen de 9 parties de tétraméthyldiamidobenzhydrol dans 90 parties d'eau et 15 parties d'SO^4H^2 à 66° Bé. On chauffe le mélange à 90-100° jusqu'à ce que tout l'hydrol ait disparu, le leucodérivé est purifié en le transformant en sel de calcium, puis en sel de sodium que l'on oxyde au moyen de bioxyde de plomb et d'acide acétique.

Le colorant constitue une poudre bronzée soluble dans l'eau en bleu pur ; il teint la laine et la soie sur bain acide en bleu solide aux alcalis. La solidité aux alcalis est due à la présence des deux groupes méthyle, aussi on a essayé de préparer d'autres colorants ayant deux groupes méthyle en ortho, mais cependant dans deux noyaux différents. On les obtient en condensant la paradialkylamidobenzaldéhyde avec 2 molécules d'alkylbenzylmétatoluidinesulfonique. Le colorant teint la laine et la soie en bleu brillant.

Perfectionnements dans la préparation de dérivés des amines aromatiques et de nouvelles matières colorantes, par la Badische anilin und Sodafabrik. — (Br. anglais 18726. — 19 octobre 1900. — 24 août 1901.)

Objet du brevet. — Traitement des éthers sulfureux des phénols par les amines grasses, ou des éthers sulfureux des naphtols par l'aniline ou le p-amidophénol.

Description. — On a décrit dans le brevet 1387 de 1900 une nouvelle classe de composés, les éthers sulfureux des phénols, ainsi que la transformation de ces dérivés en amines par un traitement à l'ammoniaque. Si l'on traite ces éthers sulfureux par des amines grasses au lieu d'ammoniaque, on obtient les amines aromatiques substituées. Ainsi, en traitant l'acide naphtolsulfonique-1.4 par le sulfite de monométhylamine et la monométhylamine, on obtient l'acide monométhylnaphtionique.

La résorcine donne le diméthylmétaamidophénol. Si l'on emploie à la place d'amines grasses des amines aromatiques, on a des alphylamines ; ainsi l'acide β-naphtolsulfonique, transformé d'abord en éther sulfureux, puis traité par l'aniline, donne l'acide phénylnaphtylaminesulfonique. Enfin, si au lieu de prendre une amine aromatique simple, on emploie une matière colorante, on obtiendra une nouvelle matière colorante.

Exemple : On dissout environ 25 parties de fuchsine dans 1 000 parties d'eau chaude et on y ajoute 40 parties d'acide naphtolsulfonique-2.6 et 350 parties d'une solution de bisulfite de soude contenant 40 % de bisulfite de soude.

Le mélange est chauffé vers 90°-100° jusqu'à ce que l'intensité de la coloration n'augmente plus. Une portion de la fuchsine ne réagit pas, on la sépare par filtration, la liqueur filtrée est décomposée par HCl, et le composé sulfureux détruit par ébullition. Le nouveau colorant se précipite sous forme résineuse, on laisse refroidir, et on le purifie en le dissolvant dans l'eau chaude et le reprécipitant par NaCl. C'est une poudre foncée, soluble dans l'eau et teignant la laine sur bain acide en bleu pur.

Préparation de nouveaux colorants azoïques et de nouveaux produits intermédiaires, par les Farbenfabriken Bayer et C°. — (Br. anglais 19602. — 24 octobre 1900. — 24 août 1901.)

Objet du brevet. — Préparation de nouvelles pyrazolones par la condensation des acides hydrazinonaphtolsulfoniques avec des composés cétoniques, tels que l'éther acétoacétique, l'éther oxalylacétique, etc., puis transformation de ces pyrazolones en colorants en les combinant aux diazoïques.

Description. — *Exemple :* 25,4 p. de l'hydrazine de l'acide naphtolsulfonique (obtenue au moyen de l'acide β_1-amido, α_3-naphtol-β_4-sulfo) sont dissoutes dans 30 parties d'eau chaude, additionnée de suffisamment de carbonate de soude. Après avoir ajouté 20 parties d'acide acétique à 30 %, on laisse couler dans le liquide 13 parties d'éther acétylacétique et on chauffe à 80°. On ajoute ensuite un excès d'HCl, ce qui a pour effet de précipiter la pyrazolone sous forme de petits cristaux. Pour préparer la matière colorante, on prépare une solution de 32 parties de l'acide pyrazolonesulfonique rendue acide par l'acide acétique, on y ajoute de l'acétate de soude, puis on y fait couler une solution de chlorure de diazobenzène provenant de 9,3 p. d'aniline.

On chauffe vers 80°, après avoir laissé reposer plusieurs heures, on rend alcalin et précipite le colorant par le sel. Il teint le coton non mordancé en orangé.

Perfectionnements dans la production d'indigo en poudre, par la Badische anilin und Sodafabrik. — (Br. anglais 19689. — 2 novembre 1900. — 24 août 1901.)

Objet du brevet. — Production de l'indigo en une poudre très fine en le pulvérisant dans des machines spéciales.

Description. — L'indigo a besoin d'être réduit en une poudre impalpable avant de pouvoir être employé dans les cuves d'indigo. Pour l'obtenir sous cette forme, on est obligé de le pulvériser dans des meules spéciales, mais même lorsqu'il est moulu, il a des tendances à s'agglomérer. L'indigo synthétique en pâte peut servir directement mais il présente l'inconvénient de nécessiter des frais de transport et de douane comptés sur la masse totale. On a essayé de préparer de l'indigo en poudre ou en pâte de plusieurs manières, notamment dans le brevet 23122 de 1899 (1). On a proposé de transformer l'indigo en sulfate, puis de le verser dans l'eau, mais l'expérience a montré que, malgré ce traitement, il est encore nécessaire de moudre le produit avant de l'employer.

D'après le présent brevet, on peut obtenir l'indigo sous une forme convenable en le soumettant à l'action de pulvérisateurs spéciaux appelés *désintégrateurs* qui se composent de lames de couteaux tournant rapidement en regard l'une de l'autre. On obtient ainsi de l'indigo sous une forme tellement ténue, qu'il occupe le même volume qu'une pâte contenant 10 % d'indigo.

(1) *Moniteur scientifique*, 1901, brevets, p. 95.

Le Propriétaire-Gérant : Dr G. QUESNEVILLE.

SAINT-AMAND (CHER). — IMPRIMERIE SCIENTIFIQUE ET LITTÉRAIRE, BUSSIÈRE.

BREVETS PRIS A PARIS

Analysés par M. Thabuis.

TEINTURE. — APPRÊT. — IMPRESSION

Procédé pour produire des nuances brunes solides sur coton et autres fibres végétales, par Société Levinstein Ld manufacturiers à Manchester (Angleterre), rep. par Danzer — (Br. 303609. — 10 septembre 1900. — 7 décembre 1900.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à combiner sur la fibre le tétrazo de la paraphénylènedramine, copulé avec amines phénols ou amidophénols benzéniques ou naphtaléniques, ou leurs dérivés sulfonés ou carboxylés, et à de la métaphénylènediamine avec le diazo d'une nitraniline ou d'une nitronaphtylamine.

Description. — Exemple : On dissout 2 °/₀ du colorant dérivé du tétrazo de la paraphénylènediamine copulé avec 2 molécules de métaphénylènediamine additionné de 20 °/₀ de sulfate de soude. On passe le coton 15 minutes dans ce bain. puis sans sécher dans un bain contenant 1/2 °/₀ de paranitrodiazobenzol. Nuances brun-jaunâtre très solides.

Procédé de production de matières colorantes sur la fibre en traitant avec des corps nitrodiazoïques, le coton teint avec des colorants contenant du soufre, par Manufacture lyonnaise de matières colorantes, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 301081. — 8 juin. — 24 septembre 1900)

Objet du brevet — Procédé consistant à teindre avec les colorants soufrés, puis à laver et à traiter le coton par un second bain contenant une solution de nitrodiazobenzol ; suivant la nuance on emploie une quantité de nitraniline égale à 0,5 ou 2 °/₀ du poids du coton. On laisse séjourner quelque temps, puis on tord, rince et sèche.

Procédé de mordançages des tissus teints, par Kalle et Cie, rep. par Armengaud aîné. — Br. 304453. — 12 octobre 1900. — 11 janvier 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter les tissus teints par un mordant formé de poudre d'aluminium et de bisulfite.

Description. — Exemple : Sur tissu de soie teint avec 5 °/₀ d'écarlate pour drap, on imprime le mordant pour blanc, constitué comme suit : On fait cuire ensemble 250 grammes d'un épaississant, tel que la gomme d'amidon, et 250 grammes d'eau. On ajoute 200 grammes de bisulfite et 30 °/₀ d'aluminium en poudre. Après impression on vaporise pendant 5 à 10 minutes, puis on lave et rince.

Dessus blanc sur fond rouge sur pièce de coton teint avec 3 °/₀ de bleu de naph tylamine 2B ou autres. On imprime le mordant multicolore suivant : On dissout 30 grammes de chrome. Or, 490grammes d'eau, 250 grammes d'amidon, 200 grammes de bisulfite de potassium, et 30 de poudre d'aluminium. Nuance jaune sur fond bleu.

Procédé de production de teinture bleue sur laine, par Actien gesellschaft für anilin fabrikation, rep. par Chassevent. — (Br. 304499. — 13 octobre 1900. — 10 janvier 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à produire sur laine des teintures bleues résistant à l'action de la lumière et du savon, en soumettant à un traitement subséquent par les sels de cuivre en bain acide, la laine préalablement teinte à l'aide de colorants azoïques obtenus par combinaison du dérivé diazoïque de l'acide 2 : 3 : amidonaphtol-6-sulfonique avec les acides 1 : 8 amidonaphtol-5-mono : 3 : 5, 3 : 6, 4 : 6 et 2 : 4 disulfoniques,

Description. — Exemple : Teindre à la manière ordinaire 10 kilogrammes de laine avec 0,25 kil. de colorant azoïque obtenu en combinant le composé diazoïque de l'acide 2 : 3 : amidonaphtol 6-sulfonique, avec l'acide 1 : 8 amidonaphtol-4-sulfo dans une cuve contenant 400 litres d'eau, 1 kilogramme de sulfate de sodium et 0,200 kil. d'acide sulfurique ; puis on ajoute au bain 0,100 kil. de sulfate de cuivre cristallisé. On chauffe à l'ébullition une demi heure à peu près. Belle nuance bleu vert foncé, remarquable par sa stabilité à la lumière et sa résistance à l'action du savon.

Procédé pour augmenter la solidité à l'eau des teintes obtenues sur la fibre végétale avec des colorants substantifs, par la société Farbwerk Mülheim vormals A. Léonhardt, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 304507. — 13 octobre 1900. — 10 janvier 1901.)

Objet du brevet — Procédé ayant pour but de rendre solides à l'eau les colorants substantifs pour coton, et consistant à traiter la fibre teinte au moyen de sel d'aluminium.

La solution se fait avec 1/2 kilogramme de sulfate d'alumine et 1/2 kilogramme d'acétate de soude dans environ 25 litres d'eau. Quand la nuance des teintes sensibles aux acides est terminée, on passe en bain contenant 0,2 °/₀ de carbonate sodique. Il faut tordre et ne pas rincer la marchandise. Passer en bain fixateur.

Procédé d'impression du coton à l'aide des colorants soufrés, par Société anonyme des produits Bayer, rep. par Thirion. — (Br. 305009. — 31 octobre 1900. — 30 janvier 1901.)

Objet du brevet. — Procédé d'impression du coton à l'aide de colorants soufrés consistant, soit à ajouter des réducteurs alcalins à la pâte d'impression renfermant les colorants débarrassés préalablement des composés soufrés inorganiques solubles, soit à produire simultanément dans la pâte d'impression même la précipitation des composés soufrés. par addition de composés métalliques convenables s'il y a lieu, et la réduction de ces colorants, l'impression avec ces pâtes se fait d'après les procédés employés d'habitude.

Description. — Exemple : On mélange 15 grammes de noir catigène S. W., 20 grammes d'eau,

10 grammes de poudre de zinc et 18 grammes de soude caustique à 48° B. On fait chauffer jusqu'à réduction complète du colorant, ce que l'on reconnaît au changement de nuance du liquide qui passe du bleu verdâtre au jaune verdâtre, au bout de deux à trois minutes. On ajoute ensuite 35 grammes de gomme adragante (65 pour 1000), et 2 grammes de glucose pour augmenter la stabilité de la pâte. Après refroidissement, on fait passer la pâte sur une toile. On imprime ensuite, sèche et vaporise sous pression, puis on lave et savonne.

Transformation de l'indigo sec en une poudre fine propre à la teinture, à la cuve, ainsi qu'à la préparation de pâtes d'indigo ne déposant pas, par BADISCHE ANILIN UND SODAFABRIK, rep. par BLÉTRY. — (Br. 305064. — 3 novembre 1900. — 1er février 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant dans l'emploi d'un désintégrateur pour pulvériser l'indigo.

Procédé de teinture aux couleurs sulfureuses, par DESCAT. — (Br. 305168. — 6 novembre 1900. 5 février 1901.)

Objet du brevet. — Emploi de certains sels métalliques, tels que ceux de fer, de cuivre, de manganèse, d'aluminium et de calcium, pour corser la nuance.

Description. — 30 kilogrammes de coton débrouillé sont passés en bain contenant 100 à 200 grammes de sulfate de fer par litre ; puis, on fixe une solution contenant 200 à 300 grammes de carbonate de sodium par litre. On rince ensuite et l'on teint comme d'habitude avec 1 ou 2 kilogrammes de noir immédiat, tel que le noir Vidal.

Procédé pour annuler l'affinité de la laine pour les matières colorantes, par COMPAGNIE PARISIENNE DE COULEURS D'ANILINE, rep. par ARMENGAUD jeune. — (Br. 305233. — 8 novembre 1900. — 7 février 1901.)

Objet du brevet. — Procédé ayant pour but d'annuler ou diminuer l'affinité de la laine pour les matières colorantes et consistant à appliquer à la laine des matières astringentes en combinaison avec des métaux appropriés.

Description. — Exemple : 100 kilogrammes de fil sont chauffés pendant une heure, en manipulant dans un bain d'environ 3000 litres d'eau et qui contient 10 kilogrammes de tannin. On manipule encore pendant une demi-heure dans un second bain garni d'environ 300 litres d'eau, 1 kilogramme d'acide oxalique, et 5 kilogrammes d'émétique en rinçant le fil ensuite. Il est préférable d'ajouter au bain de rinçage 3 kilogrammes d'acide chlorhydrique concentré et 3 kilogrammes de stannate, et de manipuler ensuite quelque temps. En filant la laine ainsi préparée avec de la laine blanche, on obtient des marchandises qu'on peut teindre dans des nuances diverses, car la laine préparée absorbe moins les colorants que la laine non préparée.

Procédé pour donner après teinture le craquant de la soie au coton mercerisé, par SOCIÉTÉ DES PRODUITS BAYER, rep. par THIRION. — (Br. 306077. — 7 décembre 1900. — 8 mars 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter la marchandise teinte et rincée par une solution d'acide borique, soit successivement par des solutions de savon et d'acide borique.

Description. — Exemple : 100 kilogrammes de coton mercerisé blanchi, teint et rincé, sont passés en bain contenant 16 à 20 kilogrammes d'acide borique, et laissés une demi-heure à la température ordinaire. On exprime et fait sécher. On peut, pour la même quantité de coton, faire une solution de coton de 8 à 10 grammes par litre, puis on exprime et on passe en solution d'acide borique à 8-10 grammes par litre.

Perfectionnements apportés dans le blanchiment des matières textiles végétales, lin, chanvre, ramie, jute, etc., par GAGEDOIS, rep. par MAULVAULT. — (Br. 306276. — 15 décembre 1900. — 16 mars 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter les tissus par un bain contenant 0,5 à 3 % de peroxyde alcalin, et 5 à 4 % de savon blanc, 2 à 8 % de silicate alcalin et de carbonate alcalin, des sels d'alumine, et 4 à 6 % de matières amylacées, ou de matières gélatineuses, ou gommeuses, ou résineuses. Le bain est porté à 50 ou 100° C.

Cert. d'add. au brevet pris le 19 juin 1900, par ACTIENGESELLSCHAFT FÜR ANILIN FABRIKATION rep. par CHASSEVENT. — (Br. 301419. — 16 novembre 1900. — 15 février 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à substituer à l'alcali caustique du brevet principal un mélange de sulfite alcalin et de carbonate de soude.

Description. — On dissout le colorant soit dans les deux dissolvants à la fois, soit dans le sulfite alcalin seul, en ajoutant dans ce cas du carbonate de soude au bain de teinture, avant d'y ajouter la solution de colorant.

Couleurs pour l'impression chimique, par HOZ, rep. par GUDMANN. — (Br. 306980. — 9 janvier 1901. — 16 avril 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à mélanger les matières colorantes sous forme de solution, de corps solide, ou de pâte, telles que l'on s'en sert pour teindre les tissus et cela, seules ou en les additionnant au besoin de mordants appropriés avec des épaississants gras, comme par exemple, les vernis gras, l'huile de lin, etc.

Description. — Exemple : Couleur sans mordants pour fibres animales. — Rose. — 13 grammes de rhoduline brillante GB. sont dissous dans 200 centimètres cubes d'huile tournante à 1 : 1 ; 2 gramme de fuschine CzM sont dissous dans 10 centimètres cubes d'eau distillée. Précipiter avec HCl à 22° B 1 centimètre cube, filtrer et broyer le résidu avec 100 grammes de vernis gras.

Chamois. — Couleur avec mordants pour fibres végétales. — 5 grammes de jaune Janus KM sont dissous dans 200 centimètres cubes d'eau distillée, 5 grammes de chlorure de sodium et 0,5 d'acide acétique. On évapore en consistance de pâte. On prend 2 grammes d'émétique, 4 grammes acide gallique (tannin). On dissout dans 12 centimètres cubes d'eau distillée. On ajoute 1 gramme d'acide oxalique. Epaissir en consistance de sirop et ajouter 100 grammes de vernis gras.

Procédé de préparation sur la fibre de colorants solides au lavage, par SOCIÉTÉ FARBENFABRIKEN, rep. par THIRION. — (Br. 307041. — 10 janvier 1901. — 18 avril 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à employer comme développeur des couleurs qui sont propres au développement par des bases diazotées, une solution de dichoraniline 1 : 2 : 4, 1 : 3 : 4, 1 : 2 : 5 (diazotée). Ce procédé permet d'obtenir un plus grand nombre de nuances qu'avec la paranitraniline diazotée.

Description. — Exemple : Développement de la primuline avec la dichloraniline 2 : 2 : 4. — Teindre 100 kilogrammes de coton d'après le procédé connu, avec 4 kilogrammes de primuline. Laver et entrer dans un bain de développement composé avec 2 kilogrammes de dichloraniline dissous dans 50 litres d'eau bouillante additionnés peu à peu de laquantité suffisante d'acide chlorhydrique, pour former le chlorhydrate. Soit 1650 d'acide chlorhydrique à 18° B. Verser en solution limpide dans 500 litres d'eau additionnée de 5 kilogrammes d'acide chlorhydrique à 18° B., finalement, ajouter 1530 grammes de nitrite de sodium préalablement dissous dans 5 litres d'eau froide. Enfin, ce bain est additionné de 1400 grammes d'acétate de sodium cristallisé, et 400 grammes de soude Solvay. On entre la marchandise, on manipule une demi-heure, on lave et l'on sèche. La teinte ainsi obtenue est d'un jaune verdâtre très vif et très solide au lavage.

Impression d'indigo sur laine, soie et coton, cert. d'add. pris le 20 décembre 1900, par BADISCHE ANILIN UND SODA FABRIK, rep. par BLÉTRY. — (Br. 306137. — 21 janvier 1901. — 29 avril 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant dans l'emploi de l'acétine, de la glycérine, du sulforicinate comme agent de dissolution de l'indigo blanc en remplacement des alcalins.

Description. — Exemple : On prend 10 parties d'indigo, 40 parties d'hydrosulfite double de zinc et de sodium, 500 parties d'acétine, 15 parties d'eau, 600 parties d'épaississant à la gomme 1 : 1. On imprime, on vaporise deux minutes au Mather-Platt, etc.

Nouveau procédé pour teindre la laine en nuances solides à la lumière, par SOCIÉTÉ ANONYME DES PRODUITS FRÉD. BAYER, rep. par THIRION. — (Br. 305518. — 19 novembre 1900. — 16 février 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à teindre la laine avec les matières colorantes bleues résultant de la copulation du diazo de l'acide p nitro o-amido salicylique en solution alcaline avec les acides amidonaphtolsulfoniques qui possèdent le groupement amidé et le groupement hydroxylé en position péri, comme par exemple l'acide 1 : 8 amido-naphtol-3 : 6-disulfonique, l'acide 1 : 8 : amidonaphtol-2 : 4 disulfonique, l'acide 1 : 8 amidonaphtol-4-sulfonique.

Description. — Exemple : On entre à la température de 50 à 60° C. dans un bain garni de 3 à 5 % d'acide sulfurique et de 10 % de sulfate de soude et de 3 % de sulfate de cuivre et de 4 % du colorant azoïque obtenu par l'action de l'acide p-nitra-o-amido-salicylique diazoté sur l'acide 1 : 8 amidonaphtol 3 : 6 disulfonique. On fait bouillir pendant environ une heure On peut supprimer le sulfate de cuivre dans ce bain, mais il faut, dans ces conditions, passer la laine après teinture dans un second bain contenant 3 % de sulfate de cuivre et faire bouillir une demi heure.

Perfectionnement dans le traitement ultérieur des teintures obtenues au moyen des colorants sulfurés sur coton, par AKTIEN GESELLSCHAFT FÜR ANILIN FABRIKATION, rep. par CHASSEVENT. — (Br. 307255. — 21 janvier 1901. — 24 avril 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à soumettre à l'action des oxydants les fibres végétales, teintes aux colorants sulfurés.

Description. — Exemple : Tremper le tissu dans un bain fait de manière à contenir 1 à 2 centimètres cubes de lessive de soude à 40° B. et de l'hypochlorite de soude en quantité suffisante pour correspondre à 1/4 % de chlore actif par litre (?) Chauffer à l'ébullition après avoir introduit la marchandise dans le bain à une température modérée. On peut aussi employer les chromates, le peroxyde de sodium, etc.

Procédé d'imperméabilisation des draps, tissus, étoffes, plumes, fourrures, par GRENET et BACHALARD, rep. par CHASSEVENT. — (Br. 307607. — 29 janvier 1901. — 4 mars 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à tremper la marchandise dans un bain composé de savon, de benzine, d'alumine et de paraffine.

Description. — On emploie, lorsqu'on veut imperméabiliser des vêtements neufs, un bain de benzine contenant 2 à 5 % d'alumine, 1 à 3 % de paraffine, et pas de savon.

Si l'on a à traiter des vêtements vieux, on les trempe dans un bain tiède de savon à 2 %, puis dans un bain froid d'alumine à 2 ou 5 %, et enfin dans une solution de 1 à 3 % de paraffine dans la benzine. On prépare l'alumine avec : alun, 10 parties, carbonate de sodium, 2 parties.

Procédé de préparation d'une pâte indigo soluble, par SOCIÉTÉ GEBBRÜDER FLICK, rep. par GUDMANN. — (Br. 307768. — 2 février 1901. — 7 mai 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à préparer une pâte contenant environ 75 % d'indigo blanc par traitement de l'indigo artificiel B.A.S.F., ou naturel au moyen du zinc ou d'un autre métal comme l'étain ou le fer, avec addition en remuant d'ammoniaque concentrée. On exprime ensuite la pâte au bout de quelques heures.

Description. — Exemple : 10 kilogrammes d'indigo et 4 à 5 kilogrammes de zinc, sont mélangés intimement. On ajoute ensuite, peu à peu, 10 à 12 litres d'ammoniaque à 25 %.

Procédé pour éviter l'affaiblissement des cotons teints, par MANUFACTURE LYONNAISE DE MATIÈRES COLORANTES, rep. par ARMENGAUD jeune. — (Br. 308238. — 18 février 1901. — 22 mai 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter le coton teint avec des colorants sulfurés soumis au traitement acide, par des solutions d'acétates ou des sels analogues susceptibles de saturer l'acide minéral.

Description. — *Exemple :* 50 kilogrammes de coton filé sont teints une heure au bouillon avec 5 kilogrammes de soude caustique, 5 kilogrammes de sulfure de sodium, 20 kilogrammes de chlorure de sodium et 10 kilogrammes de noir immédiat. On rince et l'on traite pendant une demi-heure au bouillon par un nouveau bain composé de 1,5 % de bichromate de potassium, de 1,5 % d'alun de chrome, et 3 % d'acide acétique. On rince, savonne et passe en bain contenant 10 grammes d'acide acétique, 5 à 10 grammes d'acétate de sodium par litre ; on lisse quelques minutes, on tord encore, rince et sèche.

Procédé pour éviter l'affaiblissement de la fibre dans l'emploi des colorants directs pour coton qui doivent subir un traitement ultérieur aux sels métalliques sur la fibre, par SOCIÉTÉ FARBENFABRIKEN, anciennement FRÉD. BAYER, rep. par THIRION. — (Br. 309281. — 22 mars 1901. — 25 juin 1901.)

Objet du brevet. — Procédé ayant pour objet d'éviter l'affaiblissement de la fibre dans la teinture avec les colorants sulfurés. Il consiste à opérer à 40°-50° C., et à n'employer que l'acide acétique comme agent acide et à ne prendre que la quantité de sels en rapport avec la proportion de colorant fixé sur la fibre, à passer enfin la fibre en bain alcalin après l'action des sels métalliques.

Procédé de production de nuances rouges sur laine, par ACTIENGESELLSCHAFT FÜR ANILIN FABRIKATION, rep. par CHASSEVENT. — (Br. 310508. — 3 mai 1901. — 8 août 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à préparer des azos avec les diazos de l'o-amidophénol et de ses dérivés nitrés, chlorés, sulfonés, et les acides naphtolsulfoniques teignant la laine en bain contenant des sels de cuivre en nuances solides rouges ou violet rouge.

Description. — *Exemple : pour 25 kilogrammes de laine.* — Bain de teinture de 1000 litres d'eau, 2,5 kil. de sulfate de soude, 0,75 kil d'acide sulfurique, 0,250 kil. de sulfate de cuivre, 0,375 du colorant monoazoïque obtenu en partant du 4-chloro-2-amido-1 phénol et de l'acide naphtoldisulfonique R. On introduit la laine dans le bain à la température de 65° C., et l'on fait bouillir pendant trois quarts d'heure. Ensuite on lave et sèche. Nuance rouge foncé très solide à la lumière et au lavage.

Procédé nouveau d'imperméabilisation des tissus et autres produits, par Mlle DUTILLEUL, rep. par BOIVIN. — (Br. 310857. — 15 mai 1900. — 24 août 1900.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à plonger le tissu dans un bain formé de 55 grammes de vaseline, 5 grammes de paraffine, 10 grammes d'huile. Ce mélange constitue une pâte que, pour l'usage on étend de 5 litres d'essence de pétrole rectifiée.

Procédé pour faire des réserves sur les tissus teints avec des colorants soufrés, par MANUFACTURE LYONNAISE DE MATIÈRES COLORANTES, rep. par ARMENGAUD jeune. — (Br. 311644. — 10 juin 1901. — 26 septembre 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant dans l'emploi d'une pâte contenant des sels de zinc, de cuivre, de manganèse, de plomb, de nickel, pour produire des réserves.

Description — *Exemple :* Imprimer des réserves avec 200 grammes de sulfate de zinc, 200 grammes d'eau, 250 grammes de China-Clay, 350 grammes de solution de gomme. Après impression on sèche, puis on teint en bain froid ou tiède avec bain composé, pour 50 kilogrammes de coton, avec 1000 litres d'eau, 20 kilogrammes de noir immédiat, 6 kilogrammes de sulfure de sodium, 10 de dextrine blonde, 15 de sel marin, 2 de sulfonate de sodium.

Procédé pour teindre les fibres animales et les tissus mélangés en colorants sulfurés, par SOCIÉTÉ POUR L'INDUSTRIE CHIMIQUE, à Bâle, rep. par DONY. — (Br. 311950. — 20 juin 1901. — 30 septembre 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant dans l'emploi du sulfure d'ammonium au lieu du sulfure de sodium dans la teinture avec des colorants sulfurés des fibres animales et des tissus mélangés.

Description. — *Exemple :* 6 parties de bleu direct pyrogène, 18 parties de sulfure de sodium cristallisé, 2 parties de carbonate sodique, 1 000 parties d'eau, 15 parties de chlorure d'ammonium, 15 parties de dextrine, pour teindre, par exemple, 50 parties de tissu mi-voie. On introduit dans le bain chauffé à 70°-80° C. on ajoute 50 parties de chlorure de sodium en deux fois, et on teint pendant 1 heure à 80°-90° C. en manipulant bien et en évitant d'exposer. On rince, avive, et apprête.

Procédé de fabrication d'un produit de réduction de l'indigo, par COMPAGNIE PARISIENNE DE COULEURS D'ANILINE, rep. par ARMENGAUD jeune. — (Br. 312469. — 6 juillet 1901. — 30 septembre 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à réduire l'indigo par un mélange de bisulfite de soude et de zinc et à enlever le zinc par un acide.

Description. — *Exemple :* 1 000 grammes de pâte d'indigo à 20 % sont délayés dans 600 grammes de bisulfite à 36° Bé. On ajoute un mélange de 80 parties de poudre de zinc et de 200 parties d'eau. On chauffe en remuant. On ajoute 5 à 10 litres d'eau pour enlever les sels solubles et on filtre la solution. On peut enlever le zinc. Voici une préparation sans zinc. On prend 500 à 800 parties d'eau chaude. 600 parties de bisulfite de sodium à 36° Bé. 800 de zinc en poudre et 200 d'eau, puis on chauffe jusqu'à réduction. Enfin on introduit 300 grammes d'acide chlorhydrique à 20° Bé en remuant, et, la solution est additionnée de 5 à 10 litres d'eau et on filtre.

Procédé pour développer les colorants soufrés sur la fibre, par SOCIÉTÉ POUR L'INDUSTRIE CHIMIQUE, à Bâle, rep. par ARMENGAUD jeune. — (Br 312596. — 11 juillet 1901. — 30 septembre 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à soumettre la marchandise teinte à un courant d'air renfermant un peroxyde tel que de l'eau oxygénée ou des corps à propriétés oxydantes tels que l'essence de térébenthine.

Procédé pour la production d'un noir ne virant pas au vert et obtenu par oxydation ou par vaporisation, par Compagnie parisienne de couleurs d'aniline, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 313035. — 27 juillet 1901. — 20 novembre 1901.)

Objet du brevet. — Procédé ayant pour but d'obtenir des noirs ne virant par oxydation des dérivés amidés ou oxyamidés primaires, secondaires, tertiaires de la série de la diphénylamine.

Description. — *Exemple :* On prend 30 grammes de p-amido-p-oxydiphénylamine ou la quantité équivalente d'une autre des bases indiquées, 100 grammes d'acide acétique à 8° Bé 600 grammes d'épaississant acétique, 30 grammes de chlorate de potasse 232 centimètres cubes d'eau.

FILATURE

Procédé de rouissage instantané s'appliquant à toutes les matières végétales fibreuses et textiles, par Forest, rep. par Lombard-Bonneville. — (Br. 307166. — 17 janvier 1901. — 22 avril 1901.)

Objet du brevet. — Procédé de rouissage chimique s'appliquant à toutes les fibres végétales sans exception (?).

Description. — Voici le procédé employé. On fait un premier bain avec 3 350 litres d'eau, 18 kilogrammes de carbonate de sodium, on y trempe la substance pendant 5 à 6 heures, puis on la retire et on la soumet à l'action d'une liqueur ainsi composée: Acide sulfurique 350 grammes, alcali 370, bois de Panama 400, carbonate de potassium 1 250, de soude 2 000, chlorure de chaux 1 000, chlorure de sodium 450, huile végétale ou minérale 250, vaseline 930. On chauffe à l'ébullition après addition de 3 350 litres d'eau.

Procédé de production de fils de cellulose résistant, remplaçant la soie, extraits de solutions de cellulose dans des dissolvants directs, par Compagnie parisienne de la soie parisienne, rep. par Danzer. — (Br. 308715. — 5 mars 1901. — 8 juin 1901.)

Objet du brevet. — Procédé ayant pour objet l'emploi de l'acide sulfurique pour la formation de fils fins pouvant remplacer la soie titrant de 30 à 65 %.

Procédé pour le rouissage du lin et autres textiles, par Lecomte, rep. par Josse. — (Br. 310441. — 1er mai 1901. — 6 août 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à faire macérer le lin et autres textiles dans du moût de malt vert ou touraillé en fermentation.

Procédé perfectionné pour le traitement des fibres végétales en vue de les rendre propres aux usages textiles et autres, par Société Ogilvy et Cie Ld et Anderson. — (Br. 310654. — 8 mai 1901. — 16 août 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à soumettre les fibres à l'action d'un mélange de borate de sodium, de savon et de pétrole.

Description. — *Exemple :* Pour 100 parties de matières fibreuses on prend 10 parties de borate pur en cristaux, 4 parties de savon, 10 parties de pétrole clair, on mélange avec 500 parties d'eau de manière à faire une émulsion, et, l'on place dans une chaudière avec les matières fibreuses et l'on chauffe sous pression.

Transformation de lanières brutes, vertes, ou sèches, de ramie ou de china-grass en filasse prête à entrer en filature. Procédé applicable également à toute autre plante textile, par Massé et la Société Française de la Ramie, rep. par Mavillier et Robelet. — (Br. 311364.— 31 mai 1901. — 13 septembre 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à passer d'abord les lanières en bain alcalin, puis dans un second bain alcalino-terreux.

Description. — Plonger les lanières dans un bain titré alcalin titrant 4 à 5°. On chauffe à l'ébullition 15 à 20 minutes avec ou sans pression. On débarrasse ensuite les lanières de l'excès de liqueur puis, on les passe dans un bain constitué par eau 675, carbonate alcalin 50. Savon ordinaire 50. Carbonate de calcium 50. Silicate de magnésie (?) Les corps féculents ou amylacés 150.

BOISSONS

Procédé pour la préparation de moût de bière, par Ruckdeschell, rep. par Baudart. — (Br. 310789. — 13 mai 1901. — 22 août 1901.)

Objet du brevet. — Procédé ayant pour objet la caramélisation et le fonçage des moûts de bière par traitement des moûts par l'air chauffé vers 150°-187°.

ALCOOL. — VIN. — ETHERS

Procédé de fermentation des mélasses, par Collette et Boidin, rep. par Blétry. — (Br. 306706. — 31 décembre 1900. — 1er avril 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant dans l'emploi de l'acide phosphorique seul pour rendre très rapide le développement de la levure sans qu'il soit indispensable d'ajouter d'autres matières azotées minérales.

Procédé pour purifier l'alcool au moyen du froid et de la filtration, par Schlichtgroll, rep. par Mavillier et Robelet. — (Br. 307545. — 28 janvier 1901. — 2 mai 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à soumettre la liqueur alcoolique à 60-70° C. à filtrer sur du charbon qui retient la matière à séparer.

Procédés et produit destinés à faciliter les fermentations des jus de mélasse, par Jacquemin, rep. par Armengaud aîné. — (Br. 307949. — 7 février 1901. — 13 mai 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à remplacer la masse saccharifiée ajoutée aux mélasses pour les faire fermenter de matières inertes telles que son de blé, de riz, de céréales, sciure de bois, etc., lesquelles, lorsqu'elles remplacent totalement le maïs saccharifié, sont additionnées d'un mélange de matières salines constitué par phosphate d'ammoniaque 33 $^0/_0$, sulfate d'ammoniaque 33 $^0/_0$, phosphate de chaux 33 $^0/_0$.

Procédé pour produire l'alcool solidifié, par Drapier et Dubois, rep. par Duvinage — (Br. 308323. — 21 février 1901. — 25 mai 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à faire une gelée de gélose que l'on coupe en petites tranches et qu'ensuite on traite par l'alcool de manière à ce que ce dernier se substitue à l'eau contenue dans la gelée.

Méthode perfectionnée pour accélérer le vieillissement des eaux-de-vie et autres, par Société Joshua Brothers Proprietary Limited, rep. par Josse. — (Br. 310235. — 24 avril 1901. — 29 juillet 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à soumettre les liqueurs à vieillir dans des tonneaux en bois ou dans des baquets à l'action d'une atmosphère saturée ou partiellement saturée d'humidité.

SUCRE

Nouveau mode de concentration et d'extraction des jus sucrés, par Lourmeau, rep. par Chassevent. — (Br. 304657. — 18 décembre 1900. — 18 janvier 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à soumettre les jus sucrés, pour les concentrer, à l'action du froid produit par l'air liquide.

Méthode perfectionnée pour l'extraction des cendres solubles des jus sucrés ou des sirops de sucre non raffinés, par Bull et Sendey. ingénieurs, à Londres. — (Br. 304462. — 12 octobre 1900. — 18 janvier 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant en ce que le sucre non raffiné est placé dans un compartiment d'un bassin ou récipient convenable qui est séparé par une épaisseur de mercure d'un autre compartiment. On fait passer un courant électrique d'une anode suspendue dans le jus ou sirop d'un compartiment à travers le jus ou sirop par la couche de mercure jusqu'à une cathode suspendue dans une solution alcaline contenue dans l'autre compartiment. L'effet de ce courant est de décomposer les sels contenus dans le jus sucré en potassium ou sodium ou autre métal qui passe à travers le mercure jusqu'à la cathode (??).

Perfectionnements dans la fabrication du sucre, par Société des raffinerie et sucrerie Say, rep. par Josse — (Br. 305678. — 23 novembre 1900. — 23 février 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à soumettre, avec ou sans application du vide, à un refroidissement méthodique, dont on peut faire varier les limites, les sirops d'égouts de premier jet, de manière à obtenir, sans cuite, ni réchauffement après passage au filtre-presse, des tourteaux de sucre qui peut être soit refondu, soit travaillé pour être livré au commerce.

Procédé de récupération maximum, dans les sucres de tout titrage, d'un sucre complètement blanc et raffiné, par Robin Langlois. — (Br. 306294. — 15 décembre 1900. — 16 mars 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à faire une solution sursaturée de sucre dans l'eau, puis à refroidir, ou agitant le sucre cristallisé.

Procédé pour obtenir la totalité du sucre cristallisé contenu dans un liquide sucré quelconque provenant des betteraves et des cannes à sucre, par Hlavati, rep. par Duvinage. — (Br. 306786. — 26 décembre 1900. — 4 avril 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant dans l'emploi d'un ou de plusieurs métaux en poudre ajoutés aux jus sucrés en présence de bases alcalino-terreuses pendant la concentration de ces jus : 1° Sulfatisation des jus concentrés en présence de fer, zinc, en poudre avec des sels de chaux de baryte, etc., puis précipitation des hyposulfites de fer ou de zinc, etc. ; 2° Emploi de l'acide fluosilicique pour précipiter les alcalis ; 3° Emploi de matières tanniques avec phosphate de chaux soluble équivalent aux non-sucres organiques contenus dans le liquide sucré pour faciliter l'élimination par électrolyse des non-sucres organiques. Emploi d'hydrogène sulfuré pour précipiter les métaux. En somme procédé très complexe et mal exposé.

Procédé d'extraction du sucre, par Schwerin, rep. par Assi et Genès. — (Br. 309792. — 9 avril 1901. — 9 juillet 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter la matière saccharifiée bien divisée et s'il y a lieu plus ou moins additionnée d'eau, par un courant électrique au moyen d'une électrode positive séparée de la matière à traiter par une couche d'eau et d'une électrode négative qui se trouve en contact avec la dite matière ?

Procédé d'épuration des jus sucrés, par Gouthière et Junius, rep. par Thirion. — (Br. 310694. — 9 mai 1901. — 17 août 1901.)

Objet du brevet. — Procédé basé sur l'emploi du fluorure de fer en présence de la chaux ajouté en solution convenable aux jus bruts.

Procédé d'obtention complète du sucre de la boue de saturation et de séparation de la fabrication du sucre, par BAERMANN, rep. par MARILLIER et ROBELET. — (Br. 311182. — 25 mai 1901. — 6 septembre 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter par de l'eau, en quantité suffisante, la boue de saturation et de séparation des fabriques de sucre à refroidir à 30° C., puis à ajouter une quantité suffisante de chaux pour faire une saccharate insoluble que l'on presse et traite par les procédés connus.

Procédé pour la fabrication du sucre brut sans bas-produits, par SANGERHAÜER ACTIEN MASCHINENFABRIK UND EISERENGIESSEREI VORMALS HORNUNG et RABE, rep. par FABER. — (Br. 311499. — 5 juin 1901. — 16 septembre 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à ajouter aux jus travaillés comme d'habitude jusqu'à la deuxième carbonatation 1,5 kil. à 2,5 kil. de chlorure de baryum en solution à environ 50° de Brix par 50 kilogrammes de betteraves et à chauffer à 93° C. et à travailler comme à l'ordinaire.

Procédé chimique dit procédé Woestlandt et Moureaux pour la décoloration et l'épuration de tous les jus sucrés quelconques, par WOESTLANDT et MOUREAUX, à Lille. — (Br. 312643. 16 juillet 1901. — 9 novembre 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter les sirops marquant 28 à 30° B^{é} par l'acide oxalique 1 gramme par kilogramme de sucre suivi d'addition d'hydrocarbonate de zinc fraîchement précipité.

Perfectionnements dans la fabrication et le raffinage du sucre, par SCHWEITZER, rep. par BERT. — (Br. 312995. — 26 juillet 1901. — 19 novembre 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter les masses cuites au sortir des appareils par de l'alcool fort et à refroidir de manière à précipiter le plus possible le sucre de la solution sucrée.

MATIÈRES ORGANIQUES ALIMENTAIRES ET AUTRES ET LEUR CONSERVATION

Procédé de production d'une préparation alimentaire dérivé de la gélatine, par BRAT., rep. par CHASSEVENT. — (Br. 303913. — 20 septembre 1900. — 20 décembre 1900.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à chauffer de la gélatine au bain-marie avec de l'acide chlorhydrique à une température inférieure à 100° C.

Description. — On chauffe pendant 6 heures au bain marie à une température de 60° à 70° C. ; 250 grammes de gélatine, 2 500 centimètres cubes d'eau et 50 centimètres cubes d'acide chlorhydrique. On neutralise ensuite par le carbonate de soude, on dialyse, filtre et évapore à sec.

Procédé de conservation du bois par le β-naphtylsulfate de zinc, par WIESE, rep. par BLÉTRY. (Br. 304014. — 24 septembre 1900. — 25 décembre 1900.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à imprégner le bois d'une solution chaude à 80° de β-naphtylsulfate de zinc à 5 %.

Perfectionnement dans la fabrication du biscuit ou pain de guerre, par Dr ISCOVESCO, 17, Avenue Bugeaud (Paris). — (Br. 304201. — 8 octobre 1900. — 3 janvier 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à pulvériser le biscuit, puis à le comprimer après l'avoir recouvert d'une couche protectrice en trempant dans une solution appropriée et en le recuisant. On peut l'additionner de substances nutritives telles que 5 à 10 % de légumes.

Procédé de fabrication d'une colle liquide, par HŒCKEL et GUMPRICHT, rep. par NAUHARDT. — (Br. 304313. — 6 octobre 1900. — 5 janvier 1901.)

Objet du brevet. — Procédé de fabrication d'une colle composée de borax, de verre soluble, de soude de dextrine, de blanc de Meudon, de talc, d'acide borique.

Description. — On chauffe au bain-marie 4 % de borax, 10 % de verre soluble (D = 1,37), on ajoute 2 % de lessive de soude D = 1,335, 2 % de talc, 2 % de blanc de Meudon, 4 % de borax, 2 % d'acide borique, 2 % de silicate, 8 % de dextrine, on laisse déposer et décante le liquide qui constitue la colle.

Procédé d'extraction du suc cellulaire de la levure, par SCHMIDT, à Reichenberg (Bohême), rep. par HOLCROFT. — (Br. 304643. — 18 octobre 1900. — 17 janvier 1901.)

Objet du brevet. — Procédé ayant pour but de séparer le suc cellulaire de la levure de manière à pouvoir l'utiliser comme aliment et consistant à traiter la levure successivement par de l'eau acidulée, puis par de l'eau salée.

Description. — On traite la levure d'abord pendant cinq jours, trois fois par jour avec dix fois son poids d'eau acidulée par 25 d'acide pyrotartrique (?) par hectolitre d'eau, puis pendant deux jours trois fois par jour avec une quantité dix fois plus grande d'eau contenant 5 % de chlorure de sodium, ensuite on lave pendant six jours avec dix fois son poids d'eau pure. On enlève l'eau de la levure de manière à ce qu'elle soit un peu humide. On la soumet ainsi pendant 7 à 8 heures à la température de 72 à 92° C. au plus, en agitant, puis on filtre, et l'on évapore en consistance d'extrait sec.

Procédé de conservation des œufs, par AALL, à ANVERS, rep. par GRIMONT et KASTLER. — (Br. 304925. — 29 octobre 1900. — 28 janvier 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à tremper les œufs dans un mélange composé de 65 % d'eau, 20 % d'esprit de vin, 7,5 de sel, 5 de colophane et 2,5 de poivre.

Procédé de conservation et de durcissement du bois, par MANAGNAN-EFFENDI, rep. par BLÉTRY. — (Br. 305635. — 22 novembre 1900. — 21 février 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à imprégner le bois d'une solution de bétuline, puis d'un pectate alcalin et enfin à le soumettre à une pression de 20 kilogrammes pour centimètre carré.

Description. — On immerge le bois pendant 12 heures dans une solution de bétuline à une température de 14 à 16° C. puis, on transporte dans un bain à 40°-45° Bé d'acide pectique contenant 30 % d'alcali carbonaté. On y laisse le bois 12 heures ; on le sèche ensuite pendant 8 à 15 jours, puis on le soumet à une pression de 20 kilogrammes par centimètre carré.

Nouveau produit alimentaire à base d'albumine du sang et à forte teneur en fer assimilable, par DEUTSCHE ROBORIN-WERKE COMMANDIT GESELLSCHAFT DIETRICH et Cᵒ. — (Br. 306153. 24 octobre 1900. — 12 mars 1901)

Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter le sang par de la chaux soit 500 à 2 000 grammes de chaux par 100 kilogrammes de sang de bœuf défibriné jusqu'à épaississement. On filtre et évapore à 60° C. et pulvérise.

Procédé de fabrication du beurre, par TAYLOR, rep. par MAULVAULT. — (Br. 306260. — 14 décembre 1900. — 16 mars 1901.)

Objet du brevet. — Procédé ayant pour but d'obtenir rapidement et facilement le beurre de la crème et consistant à placer la crème sous une épaisseur de 3 millimètres environ sur une substance absorbante telle que du papier buvard qui retient l'eau tandis que la matière grasse reste et peut être enlevée au bout d'un temps très court : 4 à 5 minutes.

Procédé pour la production d'un produit alimentaire avec du sang, par RAISON SOCIALE, Dr HOFMANN NACHFOLGER, rep. par NAUHARDT. — (Br. 306316. — 17 décembre 1900. — 16 mars 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à préparer un produit durable avec du sang.

Description. — On soumet le sang dilué de son volume d'eau à l'action d'un courant galvano-électrique. A la cathode se dépose un produit vert qui séché et pulvérisé constitue le nouveau produit alimentaire. Le sang doit être préalablement défibriné de la façon connue.

Perfectionnement dans le créosotage des bois, par HONNAY, rep. par DUVINAGE. — (Br. 306678. — 29 décembre 1900. — 30 mars 1901.)

Objet du brevet — Procédé consistant à injecter le bois au moyen des appareils ordinaires avec un mélange de 1 partie de résine et 8 parties d'une huile de houille ou autre convenable.

Procédé de fabrication d'un pain nutritif à l'albumine facile à digérer, par HAHN et PLANITZER, rep. par BURGIN. — (Br. 307277. — 21 janvier 1901. — 15 avril 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à fabriquer un pain destiné aux convalescents et facile à digérer.

Description. — Ce pain se compose de parties égales d pâte de froment, de pâte de seigle, de pâte de froment égrugé ; la pâte de froment par suite fermente seule, le tout étant avant la cuisson additionné de 15 % d'albumine de lait (caséine ?)

Procédé de préparation d'un fourrage pour la nourriture des bestiaux, par PODWINETZ, rep. par THIRION. — (Br. 307419. — 24 janvier 1901. — 29 avril 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à rendre les épis de maïs plus digestibles et plus facilement transportables en les soumettant, sains et secs à l'action de la vapeur sous une pression de 4 à 5 atmosphères puis à comprimer les épis ainsi traités pour les transformer en tourteaux.

Procédé de fabrication d'un chocolat chimiquement pur instantanément soluble sans ébullition, contenant ou non le beurre de cacao, par PROVOYEUR, négociant, à Gand (Belgique), rep. par BORAMÉ et JULIEN. — (Br. 307422. — 17 janvier 1901. — 30 avril 1901.)

Objet du brevet — Procédé ayant pour objet la préparation d'un chocolat granulé cristallin pouvant se délayer dans l'eau à une température de 70 à 90° C. et consistant à produire au sein d'une décoction de cacao pulvérisé la cristallisation d'une solution sucrée aromatisée ou non.

Description. — Le cacao probablement torréfié, cassé, vanné et finement broyé suivant la méthode ordinaire et ne contenant aucun produit alcalin est mis à bouillir dans une solution de sucre aromatisée ou non et l'ébullition de la masse est poussée jusqu'à cristallisation complète du sucre sans malaxage continu et régulier comme s'il s'agissait d'une solution sucrée ordinaire.

Procédé de conservation et de stérilisation d'aliments ou toutes autres matières, par HENGSTENBERG, rep. par BLÉTRY. — (Br 307587. — 5 janvier 1901. — 4 mai 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à soumettre les substances placées dans un vase clos à l'action de courants alternatifs de haute fréquence dits courants à haute fréquence de Tesla.

Procédé de préparation de farine de poisson inodore et insipide pour l'alimentation, par SCHŒFER, rep. par BLÉTRY. — (Br. 307613. — 29 janvier 1901. — 4 mai 1901.)

Objet du brevet. — Procédé ayant pour but de transformer la chair de poisson en une poudre pouvant être utilisée pour l'alimentation.

Description. — On fait chauffer à l'étuve sous une pression de 3 1/2 à 4 atmosphères dans leur propre humidité les poissons dont on veut utiliser la chair et que l'on écaille, vide et lave au préalable pendant environ une demi-heure. Puis on laisse refroidir et l'on ajoute de l'alcool à 90 %, contenant par litre environ 50 grammes d'acide citrique ou muriatique à 24° Bé . On chauffe pour enlever au moyen de l'alcool la matière grasse et visqueuse pendant un quart d'heure. On laisse reposer, on décante le liquide et on répète la cuisson, avec un nouveau mélange d'alcool et d'acide, environ trois fois. On lave enfin avec de l'alcool à 60 % jusqu'à cessation de réaction acide. On filtre, sèche et réduit en poudre fine.

Procédé pour rendre durable sans en modifier la nature, le gluten fraîchement lavé et débarrassé de l'amidon, par Wenghöffer, rep. par Nauhardt. — (Br. 307674. — 31 janvier 1901. — 6 mai 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à dessécher le gluten dans le vide à basse température, 30° C. environ, en ayant soin de faire aspirer et rentrer en succession rapide et à plusieurs reprises l'air de l'appareil jusqu'à ce que le gluten ne montre plus aucune tendance à gonfler, puis on traite le gluten de la manière ordinaire dans le vide.

Procédé de préparation d'un lait artificiel constituant un produit alimentaire qui convient spécialement aux diabétiques, par Dr Riegel, rep. par Assi et Genès. — (Br. 307734. — 1er février 1901. — 8 mai 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à préparer le lait au moyen de ses éléments constitutifs pris séparément, puis à stériliser le lait ainsi constitué.

Description. — Exemple : D'un lait à 10 % de matière grasse, on mélange 1 500 grammes de caséine en poudre, 900 grammes d'albumine, on les met dans un appareil agitateur chauffé à 40-50° C. On ajoute ensuite par petites quantités de la lessive de soude et de la graisse de beurre. On emploie pour les quantités ci-dessus 7 kilogrammes de lessive de soude à 1 % et 10 kilogrammes de graisse de beurre claire. Ces éléments sont employés à la température de 40°-45° C. On ajoute d'abord une partie de soude, puis alternativement la graisse de beurre et de la lessive de soude. L'émulsion ainsi obtenue est ensuite diluée dans de l'eau, et on y ajoute alors les matières connues constituant les produits d'extraction du lait. Cette solution doit avoir une réaction neutre.

Nouveau procédé de production d'un lait riche en crème ou autres corps gras analogues, par Julien, rep. par Thirion. — (Br. 308150. — 14 février 1901, — 21 mai 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à ajouter au moyen d'un malaxeur spécial (brevet du 26 mars 1892) de la crème à du lait que l'on veut enrichir de cette substance.

Procédé de traitement du lait en vue de le conserver à des états définis, par Société anonyme le Lait, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 308237. — 18 février 1901. — 22 mai 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant dans la combinaison de deux moyens dont l'action se complète pour neutraliser les ferments de différents genres, et aussi pour faire disparaître les microbes pathogènes : la pression et l'oxygène sous pression qui empêche la multiplication des anaérobies et le second moyen est le chauffage à une température modérée capable de tuer les aérobies 70°-75° C. pendant 30 à 40 minutes. Si la température extérieure est élevée on chauffe à 100° C. pendant quelques secondes. Pour trier les germes pathogènes chauffer à 100° C. pendant 30 minutes environ.

Procédé pour obtenir des cafés exempts de caféine, par Nicolaï, à Neisse (Allemagne), rep. par Litzelmann et Tailfer. — (Br. 308471. — 26 février 1901. — 30 mai 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant en ce que le café cru et moulu, après avoir fait éclater le tissu cellulaire à l'éther ou à l'eau chaude, et traité plusieurs fois éventuellement par l'ammoniaque et la caféine, est isolé par les procédés ordinaires.

Procédé pour conserver le beurre et pour améliorer les qualités des autres graisses alimentaires, par Bühler et Bernstein, rep. par Blétry. — (Br. 309337. — 25 mars 1901. — 27 février 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à additionner le beurre de matières protéiques et de sucre et surtout de carbonate sodique qui augmente la propriété qu'a le sucre de brunir lorsqu'il est chauffé et enfin de produire de l'écume.

Agent de conservation et procédé de conservation, par Kullack, à Berlin (Allemagne), rep. par Blétry. — (Br. 309337. — 25 mars 1901. — 27 juin 1901.)

Objet du brevet. — Mélange composé de borax, d'acide borique, de sel et d'acide tartrique.

Description. — Ce conservateur est formé de 20 parties de borax, 30 parties d'acide borique, 50 parties de chlorure de sodium et 0,001 d'acide tartrique.

Conservation du beurre et des graisses animales, par Société anonyme la Force, rep. par Josse. — (Br. 309380. — 26 mars 1901. — 28 juin 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à additionner le beurre et les graisses animales de gomme arabique en poudre ou en morceaux ou en solution. La gomme arabique a pour but d'absorber le lait ou l'eau du beurre ou de la graisse, on ajoute ou non du chlorure de sodium.

Description. — Pour le beurre on ajoute de 30 à 100 grammes de gomme, de 20 à 50 grammes de sel par kilogramme, pour les graisses animales on peut supprimer le sel. Dans tous les cas, on ajoute une quantité de gomme égale à 5 ou 20 % du poids de la matière traitée.

Procédé et appareil pour la conservation des matières organiques et respectivement pour empêcher la putréfaction, par Meszaros, négociant, rep. par Danzer. — (Br. 309461. — 28 mars 1901. — 30 juin 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à soumettre les corps organiques tels que viande, fruits, œufs, légumes, cadavres humains et d'animaux à l'action des produits de distillation sèche des oignons qui auront préalablement passé à travers de l'eau salée et de l'alcool dans un appareil spécial.

Procédé pour la conservation des œufs, par Teisler, rep. par Baudart. — (Br. 310162. — 12 avril 1901. — 26 juillet 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à imprégner les œufs d'une solution d'acide fluosilicique ou de ses sels.

Procédé pour la conservation des œufs, par AKTIESELSKABET PROGRESS, rep. par BLÉTRY. — (Br. 310213. — 23 avril 1901. — 29 juillet 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à tremper les œufs pendant quelques secondes dans de l'eau chaude non bouillante, puis à la plonger dans une solution d'eau salée froide, de sel ammoniacal, d'acide salicylique et de soude, on les maintient dans cette solution jusqu'à complet refroidissement.

Procédé pour conserver les œufs, par FRYKLIND, rep. par MOSTCKER. — (Br. 310321. — 27 avril 1901. — 1er août 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant, après avoir couvert les œufs d'une couche de lin, à les soumettre à l'action d'un agent oxydant énergique tel que le permanganate de potasse, l'acide chromique, etc., dans le but de produire la dessiccation rapide de cette huile.

Perfectionnements dans le traitement des œufs, par SOCIÉTÉ DITE CONDENSED EGGSYNDICATE LIMITED, rep. par BORAMÉ et JULIEN. — (Br. 310543. — 4 mai 1901. — 10 août 1901.)

Objet du brevet. — Procédé ayant pour but de traiter le contenu des œufs, blanc et jaune, ensemble ou séparés pour assurer leur conservation. Ce procédé qui n'est qu'une modification de celui du brevet anglais n° 15762, de 1893, consiste à chauffer avec 100 °/₀ de sucre à une température pouvant aller sans coagulation jusqu'à 93° C. et ensuite à réduire la quantité d'eau jusqu'à 10 ou 15 °/₀ du poids du mélange.

Produit alimentaire nouveau contenant du brome et procédé pour l'obtenir, par HOFMANN, rep. par CASALONGA. — (Br. 310644. — 8 mai 1901. — 14 août 1901.)

Objet du brevet. — Procédé ayant pour but de remplacer le chlore introduit dans des matières alimentaires par du brome sous forme de bromure de sodium.

Description. — Exemple : Mélanger intimement 50 grammes environ de farine de froment ou de seigle avec 1 gramme de bromure de sodium ; ajouter 50 grammes de pomme de terre, 5 grammes de cumin et faire du pain avec cette farine.

Procédé de fabrication de gluten destiné à l'alimentation, par Dr NATHANSOHN, rep. par JOSSE. — (Br. 311066. — 22 mai 1901. — 2 septembre 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à placer le gluten bien lavé, aussitôt après lavage en couches minces dans un appareil à vide où il est débarrassé par chauffage de l'air qu'il contient. La masse se boursoufle et on continue à chauffer jusqu'à complète dessiccation.

Nouveau procédé de conservation des légumes, fruits, par FIRMINHAC, rep. par THIRION. — (Br. 311201. — 25 mai 1901. — 7 septembre 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à soumettre les fruits placés dans un frigorigène à l'action de l'air saturé de vapeur d'eau stérilisée à la température de 2° C. au-dessus de 0° C. Les fruits qui ont touché la terre sont préalablement lavés avec un liquide antiseptique. Ensuite on les place dans des chambres de conservation où on les entoure de matières inertes pulvérulentes préalablement stérilisées telles que le sable, etc., et, on les soumet à une température de 0° C., si l'on ne veut les garder que quelques semaines et à plusieurs degrés au-dessous de zéro si on veut les conserver plusieurs mois.

Farine « Gabrielli » pour l'alimentation des bestiaux, par GABRIELLI, rep. par MATRAY. — (Br. 311322. — 30 mai 1901. — 11 septembre 1901.)

Objet du brevet. — Farine obtenue par la moûture et le blutage de la paille.

Nouveau produit dit « Vanillinetti » pour remplacer la vanille, par PORCHÈRE, rep. par BROCARD. (Br. 311385. — 29 mai 1901. — 13 septembre 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant tout simplement en un mélange de sucre de vanilline et d'extrait alcoolique de gousse de vanille.

Description. — On prend 1 000 parties de sucre, 25 parties de vanilline chimiquement pure : on ajoute 1 partie d'un extrait de gomme de vanille obtenue par traitement de ces gousses par l'alcool. On évapore celui-ci, et l'on mélange le tout et l'on met à l'étuve pendant 24 heures.

Nouveau procédé de conservation des bois par absorption à l'aide du vide, par GUISSAM, négociant, à Milan, rep. par MARILLIER et ROBELET. — (Br 311561. — 7 juin 1901. — 2 septembre 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à tremper le bois dans un bain bouillant ou à 100° C. de goudron, huile de lin, de solutions de sels métalliques pendant un temps plus ou moins long, de manière à permettre à la vapeur d'eau de se dégager, puis à laisser refroidir de telle sorte que le contenu du bain pénètre dans les pores du bois débarrassés de la vapeur d'eau qu'il aura formé en se condensant.

Procédé pour la fabrication d'une nourriture durable, par SWOWODA et LILIENTHAL, rep. par DANZER. — (Br. 312055. — 24 juin 1901. — 30 septembre 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à mélanger du lait de beurre ou du petit lait avec de la mélasse et des matières nutritives, et à évaporer le mélange jusqu'à 80-85 °/₀ de matière sèche de sorte que la caséine du lait conserve un certain degré d'humidité et reste gonflée.

Procédé pour stériliser et blanchir le blé et ses produits écorcés, par BUCHENAU, rep. par BORAMÉ et JULIEN. — (Br. 312058. — 24 juin 1901. — 30 septembre 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant d'abord à nettoyer le blé ou ses produits de décortication et à le mouiller à l'eau chaude ou à la vapeur. Puis le blé est exposé à l'influence brusque de l'acide sulfureux tout en étant continuellement en mouvement.

Procédé pour la fabrication d'un extrait de lait semblable à l'extrait de viande, par EBERHARDT, rep. par FABER. — (Br. 312565. — 10 juillet 1901. — 30 septembre 1901.)

Objet du brevet. — Procédé ayant pour but de préparer un extrait de lait consistant à séparer la matière grasse et la caséine par coagulation, puis le sucre de lait par cristallisation et à évaporer jusqu'à consistance d'extrait.

Procédé pour purifier l'alcool brut par voie chimique et pour lui donner les propriétés d'une excellente eau-de-vie, bonne à boire, par Friedl et Pik, rep. par Marillier et Robelet. — (Br. 298869 — 3 avril 1900 — 19 juillet 1900

Objet du brevet. — Procédé consistant à additionner les alcools à rectifier d'une émulsion d'alcali et de matière grasse. On commence par chauffer l'alcool dans un récipient clos à agitateur, pendant 18 heures, à 50° C., puis on délaye dans un hectolitre 160 à 230 grammes de soude caustique. On agite 5 à 8 heures, puis on laisse écouler l'alcool dans l'appareil à rectification, et on ajoute de 10 à 60 grammes de matière grasse ou d'huile par hectolitre, ainsi que 20 à 35 grammes de nitrate d'argent qui a pour but d'améliorer le parfum et le goût de l'alcool. Pour rendre l'alcool potable, sous forme d'eau-de-vie, on ajoute de la bonne eau potable avec de la poudre de charbon de bois, soit 660 grammes par hectolitre d'alcool brut.

CORPS GRAS. — BOUGIE. — SAVON. — PARFUMERIE

Nouveau procédé de fabrication de savons résineux au moyen d'une solution de résine dans du phénol ou ses homologues, par Dreher, chimiste, à Fribourg (Grand-Duché de Bade), rep. par Danzer. — (Br. 292851. — 27 septembre 1899. — 5 janvier 1900.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à fabriquer du savon résineux riche en résine libre. Pour cela on dissout la résine dans le phénol, et on ajoute l'alcali ou bien on ajoute la solution à un savon neutre ou pauvre en résine libre.

Description. — 100 parties de colophane concassée, 20 parties d'acide phénique brut (ébullition 190°-200° C.) sont chauffées à 100° C., on ajoute en remuant continuellement une solution de 9,5 p. de carbonate de sodium calciné dans 20 parties d'eau. On chauffe pendant peu de temps, la masse mousse et la réaction s'achève. Cette solution versée dans de l'eau forme immédiatement une émulsion homogène à la température de 60 à 70° C On peut remplacer le carbonate sodique par 12,5 p. de lessive de soude à 43° Bé , ou bien par 37 parties d'ammoniaque concentrée à 0,885. Enfin, on saponifie 100 parties de résine par 15 parties de soude ; on a un savon contenant 25 % de résine libre ; on ajoute à ce savon fondu à 100° C. une solution chaude de 25 parties de résine et 5 parties d'acide phénique. On verse dans l'eau à 60°-70° C. Il se produit une émulsion homogène.

Procédé perfectionné de saponification sulfurique des corps gras, par Delarue. — (Br. 304419 — 20 octobre 1900. — 4 janvier 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter le savon calcique par l'acide sulfurique à 66° Bé qui transforme l'acide oléique en acides solides.

Décoloration et conservation des matières grasses, par Jean Effront, rep. par Chassevent. — (Br. 304659. — 18 octobre 1900. — 18 janvier 1901.)

Objet du brevet. - Procédé consistant dans la décoloration des huiles par le peroxyde de chlore et par le permanganate de potassium.

Description. — On fait arriver dans l'huile un courant de peroxyde de chlore obtenu par l'action de l'acide sulfurique à 62° Bé sur le chlorate de potassium ; il est bon, dans certains cas, de chauffer l'huile. S'il s'agit d'une huile neutre on sature l'acide chlorhydrique formé par du carbonate de calcium. Si l'huile est traitée au sulfure de carbone il faut faire suivre le traitement au chlore d'un traitement au permanganate de potassium. On verse par 100 litres d'huile 200 litres d'eau et 2 litres d'acide chlorhydrique. On ajoute tout en agitant le liquide et petit à petit une solution de permanganate à 5 % ; pour 100 kilogrammes on verse 2 à 5 litres de permanganate à 5 %. L'opération dure 2 à 3 heures. On décante ensuite l'huile, et on lave à l'eau chaude.

Nouveau corps nommé « Pseudo-ionone » et ses diverses transformations et applications industrielles notamment à la parfumerie Cert. d'add. au brevet pris le 19 décembre 1894, par Tiesmann. — (Br. 229683. — 20 octobre 1900. — 29 janvier 1901.)

Objet du brevet. — Procédé de purification et de séparation de l'ionone et des cétones à molécules plus grosses, procédé basé sur ce fait que les cétones telles que l'ianthone ne se combinent pas ou se combinent que très difficilement avec les ammoniaques substituées telles que l'acide phénylhydrazine-parasulfonique.

Description — *Exemple :* 100 parties du mélange à purifier, par exemple, mélange d'ianthone et d'ionone sont agitées pendant 10 heures avec une solution légèrement acide de 100 parties d'acide phénylhydrazineparasulfonique et de 50 parties de carbonate de soude dans 1 000 parties d'eau. On alcalinise avec la soude diluée et on agite avec de l'éther ; s'il y a émulsion on ajoute du sulfate d'ammoniaque en petite quantité. On répète l'épuisement dix à douze fois.

Procédé de récupération des dissolvants contenus dans les émulsions de matières grasses ou composition de savon, par Erben, rep. par Armengaud aîné. — (Br. 305216. — 8 novembre 1900. — 6 février 1901.)

Objet du brevet. — Procédé ayant pour but de faciliter la séparation du dissolvant des émulsions qui se forment dans l'extraction de la graisse de suint ou graisse de laine par addition d'acide sulfurique dans la proportion de 375 grammes par 410 litres d'émulsion.

Procédé pour la préparation au moyen d'acétones des produits de réaction d'aldéhydes du genre citral pouvant être transformés en produits ayant une odeur de violette, par Société Fritzsche, rep. par Brandon. — (Br. 305313. — 12 novembre 1900. — 9 février 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à condenser l'acétone avec le citral avec ou sans addition d'acide acétique ou d'acétate de potassium, puis on isole les produits par fractionnements.

Description. — *Exemple :* On chauffe en vase clos 60 parties d'acétone à 165-175° C. pendant 5 heures

avec 50 parties de citral seul ou additionné de 5 parties d'acide acétique ou de 10 à 50 parties d'acétate de potassium. Les produits sont fractionnés par distillation pour enlever le citral ; puis on les fait bouillir avec dix ou vingt fois la même quantité de monosulfate de sodium, tant qu'il passe des produits odorants pour obtenir des produits exempts d'odeur désagréable qui passent les premiers et que l'on rejette d'abord. *Ce produit diffère de la pseudoionone* (br. américain 556943, br. all. 8736, de 1894).

Procédé pour la production d'acide sébacique et de glycérine claire au moyen de graisses et d'huiles du commerce, par Klimmer, rep. par Duvinage. — (Br. 306256. — 14 décembre 1900. — 15 mars 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à chauffer sous pression de 6 atmosphères environ la matière grasse avec de la vapeur d'eau et 1 à 3 $^0/_0$ de poudre de zinc pendant 5 heures.

Savon antiseptique, par Lumière, rep. par Rabilloud — (Br. 306457. — 21 décembre 1900. — 22 mars 1901.)

Objet du brevet. — Savon contenant suivant le degré d'antisepsie voulu de 1/2 pour mille à 5 $^0/_0$ du composé organo-métallique du brevet du 20 décembre 1900 (n° 306456) obtenu au moyen des phénols polysulfonés.

Procédé de fabrication de la margarine, par Neisse et Boll, rep. par Blétry. — (Br. 306527. — 22 décembre 1900. — 25 mars 1901.)

Objet du brevet. — Addition de jaune d'œuf émulsionné avec du lait ou de la crême à la margarine.

Nouvelle matière pour graisser les machines ou parties de machines en mouvement, par Court et Payen, rep. par Thirion. — (Br. 306201. — 12 décembre 1900. — 13 mars 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant dans la préparation d'une graisse formée d'alcools, de glycérine et de corps gras.

Description. — On mélange, corps gras, 50 à 60 parties ; eau, 17 à 35 parties ; alcali, soude ou potasse et glycérine, 3 à 5 parties.

ESSENCES. — RÉSINES. — CAOUTCHOUC. — CIRE. — HUILES MINÉRALES

Procédé pour fabriquer des produits de résine semblables au copal et à l'ambre jaune, par Schaal, rep. par Thirion. — (Br. 298034. — 10 mars 1900. — 23 juin 1900.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à soumettre la colophane finement pulvérisée à l'action de l'oxygène ou d'un courant d'air à une température progressive et n'allant pas jusqu'au point de fusion de la colophane.

Procédé pour fabriquer un succédané du caoutchouc et de la gutta, par Zühl, rep. par Marillier et Robelet. — (Br 304580. — 16 octobre 1900. — 15 janvier 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter par du chlorure de soufre un mélange de paraffine, de poix et d'huile de bois de Chine.

Description. — *Exemple :* Faire fondre 2 kilogrammes de paraffine, 6 kilogrammes de poix, 2,5 kil. d'huile de bois de Chine, agiter et ajouter 1,1 kil. de chlorure de soufre et 100 grammes de soufre pulvérisé. Chauffer à 160° C. pendant une heure. Il est bon, pour donner de l'élasticité à la masse, d'ajouter un peu de caoutchouc : On verse 3 kilogrammes de naphtaline, puis on additionne de 160 grammes de caoutchouc fondu avec 300 grammes de naphtaline pure. On élimine la naphtaline par entraînement par la vapeur d'eau.

Procédé de régénération du caoutchouc vulcanisé, par Bremmer, rep. par Gudmann. — (Br. 304750. — 22 octobre 1900. — 22 janvier 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à chauffer à 180°-210° C. du caoutchouc mélangé à parties égales avec de l'huile de ricin, puis après refroidissement à précipiter le caoutchouc en versant dans deux fois son volume d'alcool à 90° C.

Celluloïd recouvert de dépôts galvaniques, par Neubauer, Giotti et Kalous, rep. par Grimont et Kastler. — (Br. 304804. — 24 octobre 1900. — 22 janvier 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à recouvrir le celluloïd d'une couche métallique formée par un dépôt galvanique.

Description. — On passe la substance de celluloïd dans un bain composé de nitrate d'argent dissous dans l'eau et l'acétone, puis on la soumet à l'action de l'hydrogène sulfuré après séchage ; et on porte dans un bain galvanique de cuivre, puis on soumet à la dorure et à l'argenture.

Produit nouveau obtenu par la dissolution de l'ozone dans le pétrole et ses application, par Otto, rep. par Bert. — (Br. 305415. — 15 novembre 1900. — 12 janvier 1901.)

Objet du brevet. — Dissolution de l'ozone dans le pétrole qui en dissout une forte proportion et obtenue en faisant passer un courant d'air ozonisé dans du pétrole à la température de + 15° C.

Cirage perfectionné pour l'entretien des équipages et des harnais, par Molissard, rep. par Chassevent. — (Br. 306263. — 14 décembre 1900. — 17 mars 1901.)

Objet du brevet. — Cirage formé de cire, eau indigo, mélasse et aniline.

Description. — On mélange cire jaune 3 kilogrammes, eau 150 litres, indigo 1 kilogramme, mélasse 10 kilogrammes, aniline 1,50 kil.

Nouveau produit pour remplacer la colle animale et son procédé de fabrication, par Wezel, rep. par Blétry. — (Br. 306328. — 17 décembre 1900. — 19 mars 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter les rognures de corne par une solution alcaline au cinquième, de manière à obtenir une solution marquant 7°5 Bé . On ajoute 36 kilogrammes de cette so-

lution à 40 kilogrammes de fécule et on agite vivement la masse obtenue de manière à avoir une colle homogène; en ajoutant son volume d'eau, on sature l'alcali par l'acide acétique.

Utilisation, comme produit isolant et imperméable, d'une substance obtenue par l'association du bitume et du caoutchouc ou de la gutta-percha, par de Caudenberg, à Nice. — (Br. 306760. — 27 décembre 1900. — 4 avril 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à mélanger ensemble deux solutions, l'une de caoutchouc et l'autre de bitume.

Description. — Faire une solution de 50 grammes environ par litre de caoutchouc dans un dissolvant (essence, sulfure de carbone) et 700 grammes de bitume dans environ un litre de dissolvant. On mélange les deux solutions par parties égales, on agite vivement et l'on étend au pinceau.

Nouvelle matière plastique applicable à la constitution d'enduits ou revêtements, par Lebrasseur. — (Br. 306641. — 27 décembre 1900. — 29 mars 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à mélanger de la poudre de liège et de l'huile d'œléococca, mouler et chauffer à 150-200° C.

Procédé pour clarifier les huiles d'hydrocarbures, par Warren, rep. par Duvinage. — (Br. 307129. — 15 janvier 1901. — 20 avril 1901.)

Objet du brevet. — Emploi de l'argile de roche de Wyoming, seule ou mélangée de carbonate de magnésie pour clarifier les huiles d'hydrocarbures.

Perfectionnements à la fabrication des vernis, par Flather, rep. par Blétry. — (Br. 308054. — 12 février 1901. — 18 mai 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à chauffer de l'ambre et de l'huile de lin non bouillie à 376-400° C. L'ambre se dissout et on ramène à 154° C. et l'on ajoute de l'essence de térébenthine.

Nouveau procédé pour la fabrication des laques et vernis, par Hecht et Poulenc, rep. par Delage. — (Br. 308686. — 6 mars 1901. — 7 juin 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à extraire les acides gras des huiles de bois (Woodoil, huile d'œléococca, etc.), et à les mélanger à l'huile et à chauffer à la température de 250° C. On peut aussi dissoudre les copals dans ces acides gras et chauffer à 280° C.

Procédé pour la fabrication de laques et de vernis vulcanisés, par Weyer, à Ham-Munden, rep. par Merville. — (Br. 308734. — 5 mars 1901. — 8 juin 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à chauffer jusqu'à 120° C un mélange de caoutchouc ou de gutta avec la laque ou vernis appropriés, après avoir additionné de soufre.

Procédé de production de vernis de gomme-laque à l'alcool, par Weyer, rep. par Josse. — (Br. 308762. — 6 mars 1901. — 10 juin 1901).

Objet du brevet. — Procédé consistant à agiter une solution de 0,8 de gomme laque dans 1 partie d'alcool avec 0,4 p. d'éther de pétrole. On obtient ainsi un vernis clair par décantation.

Procédé pour la production d'hydrocarbures purs des goudrons, notamment du fluorène et du phénanthrène et du diphénol et de ses homologues comme sous-produits, par Actiengesellschaft für Theer und Erdoel Industrie, rep. par Nauhardt. — (Br. 309124. — 19 mars 1901. — 20 juin 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à fondre les fractions de goudron à point d'ébullition élevé avec de la potasse caustique. Les hydrocarbures surnagent ; on reprend par l'eau la solution alcaline qui, précipitée par un acide, donne un diphénol.

Procédé de durcissement de la colophane ou autres résines molles, par Compagnie générale d'Electricité de Creil, établissements Daydé et Pille, rep. par Fayolles. — (Br. 309844. — 11 avril 1901. — 11 juillet 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter la colophane ou autres résines molles en fusion par un courant d'air ou d'oxygène avec addition ou non d'huile siccative ou de siccatif.

Procédé de décoloration des matières résineuses et grasses, par Arledter et Dobler, rep. par De Mestral. — (Br. 310332. — 27 avril 1901. — 1er août 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à fondre la matière à l'air libre ou sous pression, à une température ne dépassant par 200° C., en présence d'alcali ou d'alcalino-terreux et en faisant passer avant pendant et après de l'eau et de la vapeur d'eau en même temps qu'un courant d'azote et d'acide carbonique seuls ou mélangés avec des agents de blanchiment tels que le chlore ou l'acide sulfureux.

Procédé de séparation à l'état non décomposé des parties résineuses contenues dans les huiles minérales et autres, avec obtention d'huiles stables à la benzine, par Carl Dœschner, rep. par Grimont et Kastler. — (Br. 310513. — 3 mai 1901. — 10 août 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter ces substances par l'alcool amylique, par voie d'extraction.

Procédé de production d'une substance équivalente aux vernis, par Ammundsen, rep. par Chassevent. — (Br. 310749. — 11 mai 1901. — 21 août 1901.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation d'un produit remplaçant le vernis constitué par de la caséine du savon, de la chaux et de l'essence de térébenthine.

Description. — On mélange 100 parties de caséine avec 10 à 25 parties de solution de savon, 20 à 25 parties de chaux, on pétrit, puis on ajoute 25 à 40 parties d'essence de térébenthine et de l'eau jusqu'à consistance voulue.

Vernis rendant le papier, le carton, la toile imperméable et pouvant servir comme peinture sur verre, fer, bois, plâtre, ciment, etc., par Sénéchal de la Grange, rue de Londres, 56, à Paris. — (Br. 311328. — 30 mai 1901. — 12 septembre 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à imprégner le papier d'une solution d'octonitrocellulose additionnée d'un corps huileux.

Description. — *Exemple :* On imprègne le papier d'une solution faite avec 10 grammes d'octonitrocellulose, 50 centimètres cubes d'acétate d'amyle, 50 centimètres cubes d'alcool à 95°, 40 centimètres cubes d'huile de ricin ou de palme ou autre, additionnée d'une matière colorante.

Procédé d'extraction d'une cire artificielle dite « montanwach » d'un lignite bitumineux, par Von Boyen, rep. par Assi et Genès. — (Br. 298762. — 30 mai 1900. — 16 juillet 1900.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à extraire une cire artificielle d'un lignite bitumineux, soit par distillation, soit par dissolution,

Description. — Les lignites sont soumis à la distillation à une température de 250° C., au moyen de la vapeur d'eau surchauffée. Le produit distillé fond à 70°. Il est facilement saponifiable par les alcalis.

Si l'on opère par épuisement au moyen d'un agent de dissolution, le produit obtenu est brun noirâtre et fond à 80°-90°,5. Avec le bitume obtenu par l'un ou l'autre procédé, on prépare le « montanwach » en le soumettant à une ou plusieurs distillations à la vapeur d'eau surchauffée dans l'air raréfié. En distillant sous 10 millimètres de pression, le montanwach n'est pas altéré. Le produit ainsi obtenu est jaune de cire, cristallin, fusible à 70° C. Par purification et par dissolution, on l'obtient blanc. Il est saponifiable par les alcalis. Il se compose de deux corps, l'un acide et l'autre un hydrocarbure non saturé. On les sépare par saponification. L'acide fond à 80° C., très soluble dans le benzène, l'acide acétique cristallisable, l'éther, l'alcool, D = 0,915. Le carbure est en petites écailles fusibles à 60°,5 D = 0,92. Il est complètement carbonisé par l'acide sulfurique, ce qui le distingue de la paraffine. Le *montanwach* peut servir à la fabrication des bougies.

Procédé de préparation d'une matière ayant les propriétés du caoutchouc, par Resen Steenshup, rep. par Chassevent. — (Br. 304208. — 2 octobre 1900. — 3 janvier 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à faire dissoudre des résidus de caoutchouc dans de l'huile minérale ou des résidus d'huile (?), dans la proportion de 1 partie de caoutchouc pour 4 à 8 parties d'huile en agitant et aérant. Si le caoutchouc ne contient pas de minium, on en ajoute un peu, puis on évapore

ENGRAIS. — AMENDEMENTS

Procédé de conservation du fumier, par Rippert, rep. par Blétry. — (Br. 300197. — 10 mai 1899. — 30 août 1899.)

Objet du brevet. — Procédé consistant dans l'emploi des eaux de fluor provenant des eaux perdues de la fabrication des engrais phosphatés, que l'on fait absorber par du limon ou de la terre d'infusoires dans la proportion de 50 parties d'eau pour 100 de limon. On sèche et on ne le mélange qu'au moment du besoin au purin ou au fumier.

Nouvelle méthode de destruction ou d'utilisation des résidus ou débris d'origine animale spécialement de cadavres d'animaux, par Mosselmann et Verbert, rep. par Casalonga. — (Br. 306545. — 23 décembre 1900. — 26 mars 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter les matières à détruire par un bain alcalin à chaud, à séparer les matières grasses surnageantes, puis à précipiter les matières albumineuses dissoutes par du phosphate acide de chaux. Enfin on peut évaporer et calciner si l'on veut la solution obtenue, additionnée de chaux pour obtenir de l'ammoniaque.

Procédé pour détruire les pucerons et manière de s'en servir, par Jelinek et Zika, à Budapesth, rep. par Matray. — (Br. 306285. — 15 décembre 1900. — 16 mars 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant dans la fabrication d'un insecticide composé de suie, de sel d'oseille, de chlorure de chaux, de sel de soude, etc.

Description. — On prend suie 3 kilogrammes, sel d'oseille 200 grammes, chlorure de chaux 200 grammes, langenstein (?) 200 grammes, sel de soude anglais 200 grammes. On met dans un trou pratiqué au pied de l'arbre ou du cep de vigne 110 grammes de ce mélange.

Poudre antilarvique, par Ladevèze et Costebonel, à Cierp (Haute-Garonne). — (Br. 307372. — 25 janvier 1901. — 25 avril 1901.)

Objet du brevet. — Poudre constituée par un mélange de chaux de naphtaline et de goudron.

Description. — Voici les proportions du mélange : chaux hydratée 81 parties, naphtaline 5 parties, goudron 14 parties.

Procédé pour détruire le phylloxéra et ses œufs sur les plants de vigne avant de mettre ceux-ci à terre, par Curti, à Vienne (Autriche), rep. par Armengaud jeune. — (Br. 309082. — 16 mars 1901.— 16 juin 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à plonger les plants dans une solution de permanganate de potassium à 5 ou 6 %.

Engrais phosphaté, par Plé, rep. par Armengaud aîné. — (Br. 309224. — 21 mars 1901. — 24 juin 1901.)

Objet du brevet. — Mélange de phosphate naturel et de cendres pyriteuses, telles qu'on les extrait du sol. Ce mélange est laissé à l'air pendant plusieurs mois, puis séché et broyé.

Produit antiphylloxérique régénérateur de la vigne, des arbres et des plantes, par Format. — (Br. 309860. — 11 avril 1901. — 11 juillet 1901.)

Objet du brevet. — Produit constitué par un mélange de colle forte, de noir animal, de soufre, de potasse, de phosphate de chaux, de couperose, de suie, de savon et de chaux.

Description. — On mélange : colle forte 1 °/₀, savon animal 1, soufre 3, potasse ordinaire 2, phosphate de chaux 2, couperose 1/2, suie de cheminée 3, poudre de savon 1/2, chaux grasse en poudre 88 °/₀. On délaye 25 kilogrammes de ce produit dans 100 litres d'eau, et on en met 1 litre au pied des arbres.

Insecticide Firbach, 16, rue Violet (Paris). — (Br. 312090. — 25 juin 1901. — 30 septembre 1901.)

Objet du brevet. — Insecticide composé principalement d'acide phénique, de naphtaline, d'essence minérale et de soufre.

Description. — On prend : Acide phénique 127, naphtaline 66, essence minérale 172, fleur de soufre 40, alcool dénaturé 200, esprit de sel 34.

Composition dite « Vitricine » pour combattre le black-rot, par Descomps. — (Br. 310764. — 11 mai 1901. — 21 août 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à mélanger du chlorure de cuivre avec du silicate de soude, de l'acide fluorhydrique, du verre pilé et de l'eau.

Description. — Chlorure de cuivre 300, silicate de soude 1000, acide fluorhydrique 200, verre pilé 500, eau 1 hectolitre.

CUIRS ET PEAUX. — TANNERIE. — MÉGISSERIE. — CORROIRIE.

Procédé de tannage, par Durand, rep. par Baudart. — (Br. 306801. — 3 janvier 1901. — 12 avril 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à additionner les extraits tannants ou l'écorce de chêne, d'une certaine quantité d'un mélange de diverses cétones.

Description. — On ajoute aux extraits végétaux ou à l'écorce de chêne, un mélange fait avec acétone 300 parties, méthyléthylcétone 100 parties, diéthylcétone 50 parties, dipropylcétone 50, acétate d'amyle 200 parties, butyrate d'amyle 50, nitrate d'amyle, 50.

Procédé de tannage et de teinture simultanées des peaux, par Société Lepetit-Dollfus et Ganser, à Milan (Italie), rep. par Armengaud jeune. — (Br. 307187. — 17 janvier 1901. — 27 avril 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter les peaux prêtes à être tannées, par des solutions de sels de chrome, avec addition ou non de sels métalliques et de tannin, et une ou plusieurs matières colorantes de n'importe quel genre, telle qu'elle reste dissoute en présence des éléments tannants.

Description. — *Exemple : Noir.* Solution de 150 grammes d'alun de chrome par litre d'eau, 95 grammes d'hyposulfite de sodium, 33 grammes d'acide chlorhydrique à 21° B., 50 à 60 grammes d'un mélange d'extrait de campêche oxydé au bichromate, de façon à obtenir une laque noire. On agite, on décante et filtre. La solution ainsi obtenue est prête à être employée.

Nouveau brillant pour les cuirs, par Mauborgne, rep. par Chassevent. — (Br. 308941. — 13 mars 1901. — 12 juin 1901.)

Objet du brevet. — Solution alcoolique de gomme laque, d'huile et d'aloès.

Description. — On mélange gomme laque cerise 75 parties, gomme laque rose 75 parties, résine 25 parties, huile de pied de bœuf 10 parties, huile de lin 10, essence de mirbane 5, aloès 10, alcool à 90°, 790.

Procédé pour la production de couleurs fixes sur tous genres de cuirs, par l'emploi des sels de titane combinés à des matières tannantes ou des couleurs mordantes, par Dreher chimiste à Fribourg (Grand-Duché de Bade). — (Br. 311094. — 23 mai 1901. — 3 septembre 1901.)

Objet du brevet. — Procédé ayant pour but de produire des couleurs fines de toute nuance voulue, depuis le jaune jusqu'au noir, sur le cuir, et consistant à tanner le cuir par l'emploi de bois de teinture avec des agents ordinaires, et à développer la couleur par un traitement avec des sels de titane, ou par un traitement alternatif avec des bois de teinture, ou des mélanges de ces bois avec des agents tannants et des sels de titane. Dans ce procédé, le tannage s'effectue comme à l'ordinaire, mais au lieu de tanner directement la peau, on met d'abord tremper la peau dans une solution de titane à 1 °/₀, par exemple, puis la liqueur tannante est ajoutée. Après image, le cuir faiblement tanné est immergé pendant plusieurs heures dans une solution de titane, et après tannage, on soumet le cuir à l'action d'une solution d'un sel de titane à 1/2 °/₀ que l'on peut chauffer à 40° C., et l'on termine comme d'habitude. Pour la teinture, on ajoute dans le bain des sels alcalins à acides faibles, qui agissent comme agents de précipitation de l'oxyde de titane en présence de teintes mordantes, ce qui facilite la formation des laques.

Description. — *Exemple :* Le cuir est tanné, puis il est immergé pendant 12 heures dans une solution de fluorure de potassium et de titane à 1 °/₀ additionnée d'une solution d'extrait de bois d'Inde à 3 °/₀ (Extrait solide). Le cuir présente alors une teinte bleu noir, on le place ensuite, sans être lavé, dans une solution de phosphate ou d'acétate sodique de 1 à 5 °/₀, soit à froid, soit à une température d'environ 40° C. La nuance ainsi obtenue est beaucoup plus noire que celle formée avant le passage du cuir non rincé dans le second bain alcalin, qui a pour effet de fixer et de poser la laque qui n'avait pas encore été développée.

Perfectionnements apportés à l'art de tanner et de mégisser les peaux et autres tissus de nature animale analogues, par Maertens, à Providence (Etats-Unis d'Amérique), rep. par De Mestral. — (Br. 311720. — 13 juin 1901. — 30 septembre 1901.)

Objet du brevet. — Emploi des nitrites de métaux jouissant de propriétés tannantes tels que le chrome, etc., pour le tannage des peaux.

PAPETERIE. — CELLULOSE

Perfectionnements apportés aux compositions propres à faire l'encollage destiné à être employé dans la fabrication du papier et à d'autres usages, par Milligay, rep. par Brandon. — (Br. 302270. — 17 juillet 1899. — 27 octobre 1899.)

Objet du brevet. — Production d'un encollage pour papier composé d'amidon, de carbonate de soude et de résine.

Description. — On mélange ensemble : amidon 4 parties, carbonate de soude 1 partie, résine 4 parties. On fait une poudre aussi homogène que possible. Pour employer ce mélange, on fait bouillir dans de l'eau jusqu'à dissolution.

Nouveau procédé de fabrication de papier parchemin, plaquette en gélatine celluloïde, changeant de couleur sous l'influence de l'eau, de la vapeur d'eau ou de la chaleur, par Kulmann, rep. par Thirion. — (Br. 307180. — 17 janvier 1901. — 22 avril 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à disposer, avec ou sans contact sur l'une ou les deux faces du papier, des couches superposées de réactif avec, entre elles, une couche de produit neutre les séparant Cette couche de produit neutre devra être telle que sous l'influence de l'eau, de la vapeur ou de la chaleur, elle permette alors, et seulement à ce moment, l'action des réactifs l'un sur l'autre, de manière à produire la couleur.

Description. — Ainsi, par exemple, on passe une couche du colorant sur une feuille de papier. On la recouvre de trois ou quatre couches d'albumine que l'on insolubilise par la vapeur. Ensuite, on passe une couche faible de gomme adragante contenant le réactif destiné à agir sur la matière colorante pour la développer. On laisse ensuite sécher.

Procédé pour combattre les effets nuisibles causés par les impuretés des eaux dans la fabrication du papier, par Péniakoff, rep. par Armengaud aîné. — (Br. 307518. — 26 janvier 1901. — 2 mai 1901.)

Objet du brevet. — Emploi des aluminates alcalins ou alcalino-terreux, pour précipiter les sels susceptibles d'empêcher le collage du papier.

Procédé de production de fibres teintes, solides à l'eau, pour l'industrie du papier, par Compagnie parisienne de couleurs d'aniline, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 307562. — 28 janvier 1901. — 3 mai 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à teindre des fibres de bois, de la cellulose et d'autres fibres par des matières colorantes tirant directement, d'après les méthodes usuelles pour la teinture du coton, de préférence à l'ébullition, et à soumettre les fibres éventuellement à un traitement ultérieur, pour la fabrication du papier.

Nouveau procédé de traitement des végétaux en vue d'en obtenir de la pâte à papier et de l'alcool, par Desmarets et Geyer, rep. par Chassevent. — (Br. 309713. — 5 avril 1901. — 8 juillet 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à soumettre les végétaux dilacérés à l'action de l'eau acidulée ou non, sous une pression de 8 à 10 kilogrammes par centimètre carré, pendant 8 heures. Puis enlever les fibres, les préparer pour faire du papier et recueillir les eaux résiduaires ; ajouter du ferment lorsque la température est descendue à 40° C., puis laisser fermenter et distiller pour retirer l'alcool.

Nouvelle méthode pour coller le papier à la cuve, par Würster, rep. par Marillier et Robelet. (Br. 310669. — 8 mai 1901. — 16 août 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à employer des savons de résine et d'acides gras que l'on précipite par un mélange de bisulfate et de sulfate d'alumine.

MÉTAUX. — FER ET ACIER. — ÉLECTRO-MÉTALLURGIE

Procédé pour la fabrication d'une fonte ressemblant à l'acier, par Société Bœyerische Eggenfabrik Moritz Süss Schulein à Ingolstadt, rep. par Duvinage. — (Br. 305405. — 15 novembre 1900 — 12 février 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à additionner la charge de fonte à une température plus basse qu'avec l'acier ordinaire de différents éléments tels que silicium, ferro-manganèse, aluminium, etc.

Description. — *Exemple :* 24 kilogrammes de riblons d'acier, 0,5 kil. de spiegel (fonte miroitante) 5,5 de fonte crue d'hématite, 1,8 kil. de silicium, 0,1 kil. de ferro-manganèse, 0,002 kil. d'aluminium. Pour des articles de malléabilité minime, on prend 15 kilogrammes fer de forge, 15 kilogrammes de fonte crue d'hématite, 0,05 de ferro-manganèse, 0,05 de silicium.

Procédé pour diminuer la quantité de ferro-manganèse nécessaire pour l'affinage de la fonte, par Becker, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 305572. — 20 novembre 1900. — 20 février 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à injecter dans la fonte liquide, au moyen de l'air soufflé par le fond du convertisseur, du coke en petits morceaux ou en poudre, du graphite, etc., seulement après la déphosphoration et après avoir enlevé les scories au dernier moment du soufflage, ce qui réduit la proportion de ferro-manganèse à ajouter.

Le Propriétaire-Gérant : Dr G. QUESNEVILLE.

SAINT-AMAND (CHER). — IMPRIMERIE SCIENTIFIQUE ET LITTÉRAIRE, BUSSIÈRE.

BREVETS CONCERNANT LES MATIÈRES COLORANTES AU POINT DE VUE DE LEURS APPLICATIONS A LA TEINTURE

Analysés par MM. Wahl, Thabuis et Jandrier

A. — BREVETS ALLEMANDS

Analysés par M. Wahl.

Préparation de colorants de la série des rhodols, solides au savon, par Meister Lucius et Brüning, à Hœchst. — (Br. allemand 119061. — 20 août 1899. — Addition au brevet 116057.)

Les colorants du type :

Az, O, OR, C, O, CO

décrits dans le brevet principal (voir *Moniteur*, 1901, brevets, p. 178), se laissent éthérifier dans le groupement carboxyle, indépendamment des procédés indiqués dans ce brevet, aussi par l'alcool et les acides minéraux.

Préparation d'une thioacridone, par Kalle et C°, à Biebrich. — (Br. allemand 120586. — 19 juin 1900).

En faisant agir le soufre sur l'acridine à haute température, environ 200° il se forme une thioacridone :

CS, AzH

Cette thioacridone doit servir à la préparation de matières colorantes et aussi à la teinture de la laine en nuances solides.

Préparation de colorants azoïques contenant le groupement éthersulfureux de phénols, par la Badische anilin und Soda fabrik. — (Br. allemand 120690. — 2 février 1900.)

Les auteurs ont trouvé que les produits de l'action des sulfites sur les diamines aromatiques constituent des éthers sulfureux des amidophénols. Ceux-ci sont susceptibles de fournir des combinaisons diazoïques que l'on peut combiner aux amines ou aux phénols pour donner des matières colorantes du type :

$$\underset{\displaystyle OSO^2Na}{\underset{|}{Y}} - Az = Az - R$$

La présence du groupement salifiable OSO^2Na augmente la solubilité de ces colorants (1).

Préparation de dioxy-β-dinaphtylamine disulfonique, par les Farbenfabriken Bayer. — (Br. allemand 121094. — 18 avril 1900.)

Cet acide s'obtient en chauffant les sels des acides amidonaphtolsulfoniques avec de l'eau à haute température. Le composé obtenu avec l'acide β_1-amido-α_4-naphtol-β_3-sulfonique a la constitution suivante :

OH, OH, AzH, SO^3H, SO^3H

Ces produits servent à la préparation des azoïques.

Préparation de colorants monoazoïques dérivés de l'acide acétyl-β_1-amido-α_3-naphtol-β_4-sulfonique, par les Farbenfabriken Bayer, à Elberfeld. — (Br. allemand 119828. — 1er février 1900.)

Les colorants azoïques obtenus en combinant la diazonaphtaline avec l'acide acétylamidonaphtolsulfonique-β_1-α_3-β_4 se distinguent par leur grande solidité aux acides et leur affinité considérable pour la fibre.

Préparation de colorants disazoïques substantifs dérivés des acides diazo-sulfo-naphtol-sulfoniques, par K. Œhler, à Offenbach. — (Rr. allemand 121226. — 1er février 1900.)

Les acides diazosulfonaphtolsulfoniques dérivent des acides amidonaphtolsulfoniques par remplacement du groupe amidé par le complexe $Az = Az - SO^3H$. Ils se combinent facilement aux diazoïques

(1) Voir pour les détails le brevet français 303184. *Moniteur Scientifique*, 1901, brevets, p. 195.

et on obtient des colorants particulièrement intéressants en les combinant aux tétrazoïques des paradiamines. Les matières colorantes ainsi obtenues teignent le coton non mordancé en nuances vives et uniformes.

Préparation de matières colorantes de la série de l'anthracène, par la Badische anilin und soda fabrik. — (Br. allemand 121121. — 18 juin 1900.)

On traite les dérivés halogènes des amidoanthraquinones ou des amidoanthraquinones substituées dans le groupe amidé, par l'ammoniaque et sulfone s'il y a lieu.

Préparation de dérivés nitrés des acides alphylamidoanthraquinone sulfoniques, par la Badische anilin und Soda fabrik. — (Br. allemand 121155. — 19 juillet 1900. — Addition au brevet 111866. — 22 août 1899.)

Au lieu de soumettre à la nitration les dialphyldiamidoanthraquinones comme cela est indiqué dans le brevet principal, on emploie les acides sulfoniques des alphylamidoanthraquinones.

Les nitrés ainsi obtenus sont solubles dans l'eau et peuvent être employés directement comme colorants ou peuvent servir de produits intermédiaires.

Procédé de préparation de dinitrodioxydiphénylmétaphénylènediamine, par la Badische anilin und Soda fabrik. — (Br. allemand 121211. — 9 juillet 1899.)

Elle s'obtient en faisant agir 2 molécules de p-amidophénol sur 1 molécule de dinitrodichlorobenzène en présence de carbonate ou d'acétate de soude. La constitution du produit est exprimée par :

AzH — ⟨ ⟩ — OH
AzO^2
AzH — ⟨ ⟩ — OH

Voir pour les détails le brevet anglais 5040, analysé dans le *Moniteur scientifique*, 1901, brevets, p. 258.

Préparation de colorants azoïques stables dérivés des acides périnaphtylènediaminesulfoniques, par la Badische aniline und Soda fabrik. — (Br. allemand 121228. — 26 juin 1900.)

En général les colorants azoïques dérivés des acides périnaphtylènediaminesulfoniques n'ont pas d'intérêt parce qu'ils sont décomposés quand on fait bouillir leurs solutions. Ils se transforment en colorants dérivés des acides amidonaphtolsulfoniques correspondants. Les auteurs ont trouvé que si l'on soumet cet acide périnaphtylènediaminesulfonique en suspension dans l'eau, à un traitement à l'acétone en présence d'un peu d'acide il peut ensuite être combiné à 2 molécules d'un diazoïque pour donner des colorants solides. On peut aussi faire subir le traitement à l'acétone aux colorants azoïques dérivés de l'acide naphtylènediaminesulfonique : le résultat est le même. Voir les détails dans le brevet anglais 12819, correspondant (1).

Préparation de colorants trisazoïques, par les Farbenfabriken Bayer. — (Brevet allemand 121421. — 25 janvier 1900.)

Le procédé consiste à diazoter le produit intermédiaire formé par la combinaison de la diazoacétyl-p-phénylènediamine et de l'acide α_1-naphtylamine-β_8 ou β_4-sulfonique et de le combiner avec une nouvelle molécule de cet acide; le produit formé est diazoté à son tour et combiné avec l'acide β_1-amido-α_3-naphtol-β_4-sulfonique. Finalement le groupement acétylé est saponifié.

Préparation de colorants disazoïques secondaires dérivés des acides nitroamidophénolsulfoniques, par la Badische anilin und Soda fabrik. — (Brevet allemand 121427. — 13 mars 1898).

On obtient ces colorants en diazotant l'acide 2-amido-6-nitrophénol-4-sulfonique, le combinant à l'α-naphtylamine ou à une autre base capable de fournir un produit intermédiaire diazotable à nouveau. Le produit intermédiaire est diazoté et combiné avec un chromogène ; il en résulte des colorants bleu-noir qui sont remarquables par leur grand pouvoir colorant.

Préparation de matières colorantes de la série de l'anthraquinone, par la Badische anilin und Soda fabrik. — (Brevet allemand 120898. — 2 avril 1899. — Addition à 109261. — 18 octobre 1898.)

Dans le brevet principal les auteurs emploient les dérivés chlorés des dialphyldiamidoanthraquinones. Dans la présente addition : ils traitent la 1-5-diamidoanthraquinone ou l'α-diamidoanthraquinone brute par le chlore en milieu acétique glacial et le produit chloré peu soluble est transformé en matière colorante en le condensant avec une amine aromatique et sulfonant ensuite.

Préparation d'un colorant sulfuré brun direct, par Arthur Kœtzle, à Francfort. — (Br. allemand 121052. — 7 octobre 1900.)

Le procédé consiste dans la fusion de l'acétylparaamidophénol avec le soufre et les sulfures alcalins à haute température.

Préparation d'un colorant brun direct, par l'Aktiengesellschaft für anilin fabrikation, à Berlin. — (Br. allemand 121122. — 11 septembre 1900.)

On chauffe le trinitrotoluène 2-4-6 avec du soufre et du sulfure de sodium à 180-220°. Il se transforme en une matière colorante soluble en brun dans le sulfure de sodium d'où un courant d'air le reprécipite sous forme de précipité floconneux.

---

(1) *Moniteur Scientifique*, 1901, brevets, p. 267.

Préparation d'un colorant direct dérivé de l'azimidodinitrodiphénylamine, par l'Aktiengesellschaft für Anilin Fabrikation, de Berlin. — (Br. allemand 121156. — 27 novembre 1900).

L'azimidoamidobenzène qui s'obtient en réduisant l'azimidonitrobenzène est susceptible de se condenser avec le dinitrochlorobenzène pour donner un dérivé de la diphénylamine

$$AzO^2 - C_6H_3(AzO^2) - AzH - C_6H_3\langle{}^{AzH}_{Az}\rangle Az$$

Ce produit fondu avec le soufre et les sulfures alcalins à 180° donne une matière colorante teignant le coton non mordancé en brun olive.

Preparation d'indigo et de ses dérivés Az — alkylés, par les Farbwerke Meister Lucius et Brüning, à Hœchst. — (Br. allemand 120900. — 3 juillet 1900.)

Quand on chauffe le mélange d'un sel de l'acide orthochlorobenzoïque et de glycocolle, avec un excès de potasse caustique, on obtient une fonte orangé qui, dissoute dans l'eau et soumise à l'action des agents oxydants fournit de l'indigo. Si au lieu de glycocolle on emploie la sarcosine,

$$\begin{array}{c} CH^2 - COOH \\ | \\ AzH.\,(CH^3) \end{array}$$

ou bien l'éthylglycocolle, on obtient les dérivés de l'indigo, alkylés à l'azote, découverts par Bayer.

Préparation de colorants bleus teignant sur mordants, dérivés des dinitroanthraquinones, par la Badische Aniline und Soda fabrik. — (Br. allemand 121315. — 23 août 1898.)

Les auteurs ont indiqué dans un brevet antérieur 109613 (1) que les dinitroanthraquinones traitées par l'acide sulfurique fumant à 30-40 $^0/_0$ SO^3 en présence d'acide borique et de soufre sont transformés en nouveaux colorants bleus pour mordant.

Ils ont trouvé depuis qu'en opérant dans des conditions un peu différentes ; température plus haute (140-170°) et concentration plus grande de l'acide fumant (45 $^0/_0$ SO^3) on obtient des colorants de nuance très pure qui semblent être des acides sulfoniques. Chauffés avec des agents capables de provoquer le départ des groupes sulfoniques ils sont convertis en produits insolubles dans l'eau possédant des propriétés tinctoriales très précieuses. Il n'est pas nécessaire pour cela d'isoler les acides sulfoniques, on peut se servir directement de la fonte brute et la chauffer avec de l'acide sulfurique à 50° Bé.

Préparation de colorants de la série de l'anthracène, par la Badische anilin und Soda fabrik. — (Br. allemand 121528. — 4 novembre 1898. — Addition au brevet 109261. — 18 octobre 1898).

Le brevet 109261 (2) revendique les matières colorantes obtenues en condensant les dérivés halogénés des dialphyldiamidoanthraquinones avec les amines aromatiques. On peut également employer la 1-5-diamidoanthraquinone qui, traitée par le brome, donne la tétrabromo-1-5-diamidoanthraquinone fondant au-dessus de 300°.

Ce composé condensé avec les amines aromatiques primaires fournit des matières colorantes trop peu solubles pour être employées directement. Elles doivent être sulfonées au préalable et teignent alors les fibres animales mordancées ou non en nuances vives allant du bleu au vert, très solides au foulon et à la lumière.

Préparation de colorants polyazoïques noirs, dérivés de la métaphénylène ou métatoluylènediamine, par R. Œhler, à Offenbach. — (Br. allemand 121438. — 24 juin 1899. — Addition au brevet 109424. — 2 avril 1898.)

Ce brevet est une extension du brevet 109424. (Voir *Moniteur Scientifique*, 1900, brevets, p. 227.) Ces colorants s'obtiennent en combinant 2 molécules de diazoparanitraniline ou de paradiazoacétanilide avec 1 molécule de métaphénylène ou de métatoluylènediamine. Le produit intermédiaire :

$$AzO^2 - C^6H^4 - Az = Az - C_6H(AzH^2)_2 - Az = Az - C^6H^4 - AzO^2$$

est réduit ou désacétylé, puis diazoté et copulé avec un nouveau composant.

Préparation de colorants disazoïques pour coton dérivés de l'$\alpha_1\alpha_2$-naphtylènediamine, par Léonhardt et C°. — (Br. allemand 121667. — 2 novembre 1898.)

Le procédé consiste à combiner 1 molécule de p amidoacétinaphtalide avec 1 molécule d'un acide naphtolsulfonique $\alpha_1\alpha_4$ $\beta_1\beta_3$ ou $\beta_1\beta_4$, de saponifier le groupe acétylé au moyen de soude caustique, diazoter l'amidoazoïque et le combiner à l'acide de Clève en présence d'acide acétique. Les colorants ainsi obtenus et qui répondent à la formule :

$$\text{Acide naphtolsulfonique} - Az = Az - C_{10}H_6 - Az = Az - \text{Acide de Clève}$$

teignent le coton non mordancé en bleu et gagnent en solidité par un développement au β-naphtol.

(1) Voir *Moniteur Scientifique*, 1900, brevets, p. 229.
(2) Voir *Moniteur Scientifique*, 1900, brevets, p. 161.

Procédé d'alkylation des dialkylrhodamines, par les Farbwerke Meister Lucius et Brüning, à Hœchst. — (Br. allemand 121200. — 28 mai 1899.)

Quand on traite les dialkylrhodamines :

$$C^6H^4 \left\langle \begin{array}{l} C \left\langle \begin{array}{l} C^6H^3 - AzHR \\ \quad \rangle O \\ C^6H^3 = AzHR \\ \qquad\quad | \\ \qquad\quad Cl \end{array} \right. \\ COOH \end{array} \right.$$

par des éthers de l'acide p-toluènesulfonique, il se forme le sel insoluble de l'éther de la rhodamine et de l'acide p-toluènesulfonique. Ce sel soumis à l'action de la soude étendue et froide est décomposé en éther de la rhodamine qui peut facilement être transformé en chlorhydrate.

Ce résultat est assez surprenant, on aurait plutôt dû s'attendre à ce que l'éthérification se porte sur les groupements $AzHR^1$ que sur le carboxyle attendu que si l'on fait réagir l'éther méthylique de l'acide p-toluènesulfonique sur l'aniline, il se produit de la mono et de la diméthylaniline.

Procédé d'alkylation des dialkylrhodamines, par les Farbwerke Meister Lucius et Brüning. — (Br. allemand 121201. — 20 mai 1899.)

Traitement des bases des rhodamines par les éthers sulfuriques, par exemple le sulfate de méthyle.

Remarque. — Dans le brevet précédent l'on emploie les éthers, de l'acide p-toluènesulfonique. Ce produit est obtenu au moyen du p-toluènesulfochlorure $CH^3 - C^6H^4\ SO^2Cl$ lequel est un résidu de la préparation de la saccharine. Ce n'est donc que pour trouver un emploi à ce produit secondaire que ce procédé est pratiqué ; dans les autres cas c'est le sulfate de méthyle qui convient.

Préparation de colorants directs au moyen de l'acide dinitrophénylamidooxynaphtaline carbonique, par la Chemische Fabrik von Heyden, à Radebeul, près Dresde. — (Br. allemand 121687. — 9 juin 1900.)

On fond avec du soufre et des sulfures alcalins les produits de condensation de l'o-p-dinitrochlorobenzène avec les acides amido-α ou β-oxynaphtalinecarboniques.

Les colorants qui se forment teignent le coton non mordancé en un brun rouge et ces teintures traitées par les sels de cuivre ou de chrome deviennent plus ou moins brunes.

Préparation de colorants violets pour coton, par les Farbenfabriken Bayer et C°. — (Br. allemand 122047. — 29 novembre 1898.)

On fond avec du soufre et des sulfures alcalins en présence de sels de zinc les acides amido-$\alpha_1\alpha_4$-dioxynaphtalinesulfoniques ou bien des corps capables de donner ces composés par réduction. On obtient ainsi des colorants violets.

Préparation de colorants jaunes, par la Badische anilin und Soda fabrik. — (Br. allemand 121688. — 25 janvier 1899.)

Dans la préparation des dialkylrhodamines au moyen de l'anhydride phtalique et les monoalkyl-m-amidophénols il se forme toujours un produit secondaire soluble dans les alcalis. Ce produit traité par l'alcool chlorhydrique donne un colorant jaune.

Procédé de préparation de produits de condensation de dérivés p-nitrosés des amines tertiaires avec les dérivés du toluène ou du xylène, par Franz Sachs, à Berlin. — (Br. allemand 121745. — 30 janvier 1900.)

L'auteur a montré dans le brevet 109486 que les nitrosés des amines secondaires et tertiaires réagissent avec les composés méthyléniques de façon à former des produits de condensation :

$$R^2 - Az - C^6H^4 - AzO + CH^2 \left\langle \begin{array}{l} X \\ X \end{array} \right. = R^2 - Az - C^6H^4 - Az = C \left\langle \begin{array}{l} X \\ X \end{array} \right. + H^2O$$

Ces composés sont facilement transformés par les acides minéraux en cétone et en diamine correspondantes.

Cette réaction est aussi applicable aux composés du toluène et du xylène. Les o et p-nitrotoluène ne réagissent cependant pas, il faut introduire un nouveau groupement acide. Ainsi la nitrodiméthylaniline réagit très facilement avec le dinitrotoluène. De même, le dinitroxylène, le trinitrotoluène le 2-chloro-4 nitrotoluène se condensent également.

Préparation des acétates des amines aromatiques, par les Farbenfabriken Bayer et C°, à Elberfeld. — (Br. allemand 121788. — 20 décembre 1899.)

Quand on oxyde les groupes méthyles d'un carbure d'hydrogène au moyen de l'acide chromique en présence d'anhydride acétique, l'aldéhyde qui se forme comme produit intermédiaire se combine à l'anhydride acétique pour donner un acétate :

$$R - CHO + \begin{array}{l} CH^3 - CO \\ CH^3 - CO \end{array} \Big\rangle O = R - CH \left\langle \begin{array}{l} OOC - CH^3 \\ OOC - CH^3 \end{array} \right.$$

et se trouve ainsi protégée d'une oxydation plus avancée.

Ces acétates traités par les hydratants régénèrent facilement les aldéhydes.

Préparation de produits de condensation des nitrosés avec les combinaisons méthyléniques, par Franz Sachs, à Berlin. — (Br. allemand 121974. — 9 mai 1899. — Addition au brevet 109486. — 12 février 1899.)

Modification consistant à remplacer les nitrosés des bases tertiaires par les nitrosophénols. La réaction se fait sans qu'il soit nécessaire d'ajouter d'alcali.

Préparation de dérivés du leucoindigo, stables à l'air, par la Badische anilin und Soda fabrik. — (Br. allemand 121866. — 8 octobre 1899.)

Le leucoindigo traité par le chlorure de carboxyle ou par les éthers chlorocarboniques est transformé en dérivés carboniques stables à l'air. Ces composés peuvent être séchés sans qu'ils se réoxydent, mais régénèrent l'indigo dès qu'on les met en contact avec les alcalis. Ils conviennent par suite parfaitement à l'impression du calicot.

Préparation des amines aromatiques mono et dialkylées, par la Badische anilin und Soda fabrik. — (Br. allemand 121683. — 31 juillet 1900. — Addition au brevet 117471. — 14 novembre 1899.)

Dans le brevet 117471 [1] la même maison a revendiqué la préparation d'amidonaphtalines en faisant agir le sulfite d'ammoniaque sur les naphtols. On peut également remplacer l'ammoniaque par les amines grasses mono ou disubstituées et les faire réagir sur les éthers sulfureux des phénols pour obtenir les amines mono ou dialkylées.

Inversement, les amines alkylées sont transformées par les sulfites en éthers sulfureux des phénols. La réaction peut donc s'écrire dans les deux sens :

$$\text{R. OH} \underset{+\ \text{alcali}}{\overset{+\ \text{sulfite}}{\rightleftarrows}} \text{Ether sulfureux du phénol} \underset{+\ \text{AzH} \langle^{R_1}_{R_2}}{\overset{+\ \text{sulfite}}{\rightleftarrows}} \text{R. Az} \langle^{R_1}_{R_2}$$

Préparation de colorants trisazoïques renfermant l'acide β_1-amido-α_3-naphtol-β_4-sulfonique comme composant final, par les Farbenfabriken Bayer et C°, à Elberfeld. — (Br. allemand 121867. — 31 janvier 1900. — Addition au brevet 121421. — 25 janvier 1900.)

Voir le brevet principal un peu plus haut. Dans cette addition, on combine le diazoïque d'une amine, d'un amidophénol, ou de leurs dérivés de substitution avec 1 molécule d'acide de Clève (α_1 naphtylamine-β_3 ou β_4-sulfo-) le produit intermédiaire est diazoté à son tour, recombiné avec 1 molécule d'acide de Clève, rediazoté et finalement combiné à 1 molécule d'acide β_1-amido-α_3-naphtol-β_4-sulfonique. Ce sont des bleus solides.

Préparation de colorants trisazoïques contenant l'acide β_1 amido-α_3-naphtol-β_4-sulfonique comme composant final, par les Farbenfabriken Bayer et C°. — (Br. allemand 121868. — 10 février 1900. — Addition au brevet 121421 précédent.)

Le procédé consiste à diazoter l'acétyl-p-phénylènediamine et à la combiner à l'α_1-naphtylamine-β_3 ou β_4-sulfonique de Clève, diazoter le produit intermédiaire, le combiner à une nouvelle molécule d'acide α-naphtylamine β-sulfonique vu d'α-naphtylamine. Enfin le produit ainsi obtenu est diazoté et combiné à un dérivé alkylé, alphylé de l'acide β_1-amido-α_3-naphtol-β_4-sulfonique.

B. — BREVETS FRANÇAIS

Analysés par M. Thabuis.

Préparation d'un nouveau composé amidé, dit acide amidotolyloxaminesulfonique A, par Schœllkopf, Hartford et Hanna, rep. par Chassevent. — (Br. 302420. — 23 juillet. — 5 novembre 1900.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à préparer un nouvel acide amidé, l'acide amidotolyloxamine sulfonique A, par l'action de l'acide oxalique sur l'acide métatoluylènediaminesulfonique :

$$C^6H^2 \begin{cases} CH^3 \\ AzH^2 \\ AzH^2 \\ SO^3H \end{cases} + \begin{matrix} COOH \\ | \\ COOH \end{matrix} = C^6H^2 \begin{cases} CH^3 \\ AzHCOCOOH \\ AzH^2 \\ SO^3H \end{cases} + H^2O.$$

Description. — *Exemple.* — 100 parties d'acide m-toluylènediaminesulfonique, 200 parties d'acide oxalique, 600 parties d'eau sont soumis à une température qui varie de 90° à 100° C. pendant 24 heures. On filtre le mélange et les cristaux restent sur le filtre. Ce nouvel acide se laisse diazoter.

Procédé pour transformer les colorants azoïques dérivés de l'amidonaphtol 1 : 8 en colorants renfermant un groupe alphylsulfamidé, par Société pour l'Industrie chimique, rep. par Armengaud, aîné. — (Br. 298128. — 13 mars. — 27 juin 1900.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à faire digérer les solutions aqueuses des dits colorants azoïques dérivés de l'amidonaphtol 1 : 8 avec des alphylsulfochlorures en présence des acétates ou d'autres agents capables de se combiner avec l'acide chlorhydrique formé.

Description. — 10 parties de colorant obtenu par la combinaison du diazobenzol avec l'acide amidonaphtoldisulfonique 1 : 8 : 3 : 6 ou 1 : 8 : 4 : 6 en solution alcaline et 4 parties d'acétate de sodium

---

(1) Voir *Moniteur Scientifique*, 1901, brevets, p. 226.

sont dissoutes à chaud dans 200 parties d'eau. Dans la solution on introduit à 70°-80° C. en agitant par portions 8 parties de parasulfochlorure de toluène. Le précipité obtenu est recueilli. Teint la laine en bain acide en rouge bleuâtre vif, solide à la lumière et au lavage.

Procédé de fabrication de matières colorantes soufrées pour coton et dérivant des dinitronaphtalines 1 : 8 à 1 : 5, de la trinitronaphtaline et de leurs dérivés. Cert. d'add. au brevet pris le 30 octobre 1901, par Compagnie Parisienne de Couleurs d'Aniline, rep. par Armengaud, jeune. — (Br. 304981. — 10 mai 1901. — 27 août 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à substituer à la dinitronaphtaline 1 : 8 les produits de réduction et de transformation dérivant de la dinitronaphtaline 1 : 8 par l'action du sulfure de sodium ou d'après les procédés des brevets allemands 84989-117188-117189-76922-92471-90414. Ainsi que d'après le brevet français 296786 ou par l'action de l'acide sulfurique contenant de l'anhydride sulfurique.

Production de colorants anthracéniques. Cert. d'add. au brevet pris le 6 février 1901, par Badische Anilin und Soda Fabrik, rep. par Blétry. — (Br. 307912. — 3 juin 1901. — 21 septembre 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à soumettre des produits de condensation des monoamido-β-méthylanthraquinones monohalogénés avec des amines aromatiques et l'action des agents de sulfonation énergique, spécialement l'acide sulfurique fumant additionné d'acide borique dont l'action doit être prolongée jusqu'à ce que le produit final teigne la laine non mordancée en bleu verdâtre.

Procédé pour la production de dérivés anthracéniques, par Société Anonyme de Produits Bayer, rep. par Thirion. — (Br. 310329. — 27 avril 1901. — 1er août.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à chauffer les paranitrooxyanthraquinones avec de l'acide sulfurique concentré en présence d'acide borique. Les groupes nitrés sont éliminés très nettement sous forme d'acide azoteux et remplacés par des hydroxyles.

Description. — Exemple. — Chauffer au bain-marie un mélange de 10 kilogrammes de sel de soude de l'acide dinitroanthrarufinedisulfonique de 200 kilogrammes d'acide sulfurique à 66° Bé et 10 kilogrammes d'acide borique jusqu'à coloration violette à fluorescence rouge intense, stable et que tout l'acide dinitroanthrarufinedisulfonique ait disparu. On laisse refroidir et on verse dans 1000 litres d'eau et on précipite le nouvel acide nitrooxyanthraquinonedisulfonique par addition de sel marin.

Procédé de production de colorants monoazoïques teignant la laine par l'addition de sels de cuivre en nuances bleues, par Actiengesellschaft für Anilin Fabrikation, rep. par Chassevent. — (Br. 310410. — 30 avril 1901. — 6 août.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à diazoter l'acide sulfonique qu'on obtient par sulfonation du 4-chloro-2-amidophénol et à combiner le dérivé diazoïque ainsi obtenu avec l'acide 1-8-amidonaphtol-2 4-sulfonique ou 3 : 6 disulfonique.

Description. — On prépare l'acide chloramidophénolsulfonique en chauffant au bain-marie le 4-chloro-2 amidophénol avec 4 parties d'acide sulfurique à 100 %. On diazote 22,3 kil. d'acide chloramidophénolsulfonique en solution acide. On laisse couler le diazo dans une solution alcaline de 32 parties d'acide amidonaphtoldisulfonique H. On précipite par le chlorure de sodium.

Procédé pour la fabrication de matières colorantes disazoïques en partant de l'acide o diamidophénolparasulfonique, par Compagnie Parisienne de Couleurs d'aniline, rep. par Armengaud, jeune. — (Br. 310597. — 6 mai 1901. — 13 août.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à préparer les dérivés o-diazos et o-oxyazoïques par combinaisons successives, avec des composés différents, des deux groupes diazoïques de l'acide o-odiamidophénol-p-sulfonique. Ces colorants de constitution générale :

$$RAz = Az - C_6H_2(OH) - Az - AzR'$$

teignent la laine en nuances rouge brun à brun foncé et forment en les traitant par des sels métalliques sur la fibre des laques brunes ou noires d'une grande solidité. On obtient l'acide oo-diamidophénol-p-sulfonique par réduction de l'acide oo-dinitrophénol-p-sulfonique, par exemple, par la poudre de zinc et l'acide chlorhydrique.

Description. — Exemple. — 20 kilogrammes d'acide oo-diamidophénol-p-sulfonique sont tétrazotés par 14 kilogrammes de nitrite de sodium et 50 kilogrammes d'acide chlorhydrique. On neutralise ensuite l'excès d'acide chlorhydrique avec de l'acétate de sodium, soit 68 kilogrammes environ et l'on ajoute 16,7 kil. de β-naphtolate de sodium. Après 24 heures de repos on fait couler la solution dans une liqueur contenant 24,5 kil. de naphtolate de sodium 1 : 4 et 45 kilogrammes de carbonate de sodium. On remue 36 heures et on chauffe à 70°-80° C. On laisse refroidir et filtre. Poudre couleur bronze teignant la laine en brun rouge par traitement au bichromate, la nuance vire au noir solide.

Préparation de bleu d'indigo et de ses dérivés, par Guggenheim, rep. par Baumann. — (Br. 310599. — 7 mai 1901. — 13 août.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à transformer le chlorure de l'acide anilidoacétique obtenu par l'action du chlorure de phosphore sur le phénylglycocolle en indigo, par élimination du chlore.

Description. — On chauffe pendant 1 heure au bain-marie 150 kilogrammes de phénylglycocolle avec 208,5 kil. de pentachlorure de phosphore en solution benzénique et finalement on distille dans le vide. Le benzol et l'oxychlorure de phosphore qui se sont formés. On a additionné le chlorure d'éther de pétrole ayant son point d'ébullition entre 80° et 100° C. et en faisant bouillir pendant 20 heures on ajoute peu à peu 30 kilogrammes de chlorure d'aluminium sublimé sec. Après la distillation de l'éther

de pétrole on ajoute au résidu de la distillation de l'eau qui ne doit produire qu'un faible échauffement.

Procédé pour la production d'acide sulfoconjugué des dérivés alcoylés de p-amido-pi-oxydialphylamines et des matières colorantes bleues contenant du soufre, par Fabrique de Couleurs d'Aniline et d'Extraits, ci-devant Jean Rod. Geigy, rep. par Armengaud, jeune. — (Br. 310809. — 13 mai 1901. — 22 août.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à préparer les acides sulfoconjugués de p-amido-p-oxydialphylamines alcoylées par l'action des solutions de sulfites tels que le sulfite de sodium sur les indophénols.

$$Az(CH^3)^2 - C^6H^4Az = C^6H^4 = O + Na^2SO^3 = Az(CH^3)^2 - C^6H^4AzH - C^6H^3 \begin{cases} ONa \\ SO^3Na \end{cases}$$

Description. — Exemple. — Une pâte contenant 22,6 kil. d'indophénol obtenu par oxydation simultanée des p-amido-p-diméthylaniline et de phénol est délayée dans 250 litres d'eau, puis on y ajoute une solution de 25,2 kil. de sulfite de soude cristallisé ($Na^2SO^3 + 5Aq$) dans 100 litres d'eau, et on chauffe en agitant à environ 60° C. jusqu'à ce que l'indophénol se dissolve en donnant une solution presque incolore ; puis on chauffe à l'ébullition et on acidule avec de l'acide chlorhydrique, on laisse refroidir, et on filtre la pâte épaisse de petites aiguilles blanches, du nouvel acide diméthyl-p-amido-pi-oxydiphénylaminesulfonique qui s'est séparé. On presse et sèche. La solution bleuit à l'air. Les agents oxydants produisent immédiatement l'acide indophénolsulfonique vert bleu facilement soluble. 2° On fond dans une marmite en fer, 150 kilogrammes de sulfure de sodium cristallisé avec 50 kilogrammes de soufre, jusqu'à dissolution de ce dernier et, on ajoute une solution concentrée de 40 kilogrammes d'acide diméthyl-p-amido-pi-oxydiphénylaminesulfonique alcalinisé avec du carbonate de sodium. On chauffe à 120-140° C. jusqu'à ce que la formation de colorant n'augmente plus. On dissout dans environ 1000 litres d'eau et on oxyde le colorant par un courant d'air, et on précipite par addition d'une solution d'hypochlorite de soude. On filtre, lave, etc. Poudre à reflets bleu foncé.

Production d'indigo, par Badische Anilin und Soda Fabrik, rep. par Blétry. — (Br. 310880. — 15 mai 1901. — 24 août.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à transformer l'indol en indigo par le réactif de Caro (acide persulfurique, br. allemand 105857). (Bœyer, *Berichte*, t. XXXIII, p. 1569-2480) ou par les sulfites ou bisulfites en présence de l'air.

Description. — Exemple. — 5 parties d'indol, 3000 parties d'eau sont additionnées de 10 parties de sulfite de sodium dissous dans 50 parties d'eau. Insuffler de l'air ou laisser exposé à l'air. 2°) 5 parties d'indol, 20 parties d'eau, ajouter le réactif de Caro préparé avec 25 parties de persulfate d'ammoniaque, 28 parties d'acide sulfurique à 66° Bé et 1000 parties d'eau. Laisser reposer 1 heure et purifier l'indigo par ébullition avec de l'alcool.

Préparation d'indigo mono et dibromé et mono et dichloré, par Rahgen, rep. par Mosenthal. — (Br. 310926. — 18 mai 1901. — 28 août.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter par le brome en solution dans l'acide acétique cristallisable l'indigo en solution dans le même véhicule, on emploie 1 ou 2 molécules de brome suivant que l'on veut obtenir le dérivé mono ou dibromé. On peut sulfoner ces dérivés. L'indigo mono ou dichloré se prépare en faisant réagir sur l'indigo pulvérisé 26 parties de chlore.

Production de principes colorants et de colorants sulfonés au moyen d'oxyméthylanthraquinone halogénée, par Badische Anilin und Soda Fabrik. — (Br. 311103. — 23 mai 1901. — 3 septembre.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à condenser la bromoxyméthylanthraquinone avec des amines aromatiques. Cette anthraquinone s'obtient en traitant la monobromométhylanthraquinone amidée par le nitrite de potassium solide en solution sulfurique (Lifschütz, 1885. *Thèse* de Fribourg en Brisgau, p. 30) au bain-marie.

Description. — Exemple. — Chauffer à l'ébullition 10 kilogrammes de bromooxyméthylanthraquinone avec 10 kilogrammes d'acétate de sodium déshydraté et 100 kilogrammes de p-toluidine, jusqu'à cessation d'augmentation du produit. On étend la cuite de trois fois son poids d'alcool, on laisse refroidir. Le colorant se sépare en aiguilles brillantes colorées en violet foncé. L'addition d'acétate n'est pas absolument nécessaire mais augmente le rendement. Teint laine non mordancée.

Production d'un colorant brun substantif, par Badische Anilin und Soda Fabrik, rep. par Blétry. — (Br. 311190. — 25 mai 1901. — 7 septembre.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à préparer un colorant brun substantif en chauffant le dérivé hexanitré de la diphénylamine ou dipicrylamine, connue sous le nom d'Aurantia (Beilst. Handbuch, éd. 3, t. II, p. 340) avec du soufre et des sulfures alcalins.

Description. — Exemple. — On dissout dans 100 parties d'eau 250 parties de sulfure de sodium, on y introduit peu à peu 45°-50°, 50 parties d'hexanitrodiphénylamine, la réaction étant terminée on ajoute peu à peu 100 parties de soufre, faire bouillir et épaissir par évaporation, puis dessécher à 140° C.

Nouveau procédé de réduction de l'indigo, par Chemische Fabrik Opladen vormals Gebr. Flick Gesellschaft mit beschrankte Haftung, rep. par Gudmann. — (Br. 311305. — 30 mai 1901. — 11 septembre.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à réduire l'indigo au moyen d'ammoniaque et de métaux (zinc, étain, fer) en maintenant la température à 45° C.

Production de nouvelles matières colorantes et de produits intermédiaires pour la préparation de colorants, par Société Anonyme des Produits Bayer, rep. par Thirion. — (Br. 311339. — 30 mai 1901. — 12 septembre.)

Objet du brevet. — Procédé ayant pour objet la préparation de l'acide disulfonique de la p-p-diamidodiphénylurée, inconnue jusqu'à présent, et ayant pour formule :

$$H^2Az - C_6H_3(SO^3H) - AzH - CO - AzH - C_6H_3(SO^3H) - AzH^2$$

et la production de colorants diazoïques qui en dérivent. Le nouveau procédé consiste à faire réagir le phosgène ($COCl^2$) en présence d'un agent de condensation sur l'acide métanilique nitré (Eger, *Ber.*, t. XXI, p. 2579) ayant pour formule :

$$AzH^2 - C_6H_3(SO^3H) - AzO^2$$

et à réduire ensuite le dérivé de la diphénylurée résultant, ou à faire réagir le phosgène sur l'acide p-phénylènediaminemonosulfonique. (Br. allemand 64968.)

Description.— Exemple.— Dissoudre dans l'eau 24 kilogrammes du sel sodique de l'acide p-nitroamidobenzène-m-sulfonique ayant la formule citée plus haut et 5,5 kil. de carbonate de soude calciné. On fait passer un courant de phosgène en ayant soin d'agiter continuellement.

La réaction est terminée lorsqu'on n'obtient plus de diazo par le nitrite de sodium et l'acide chlorhydrique. Il faut pendant la réaction que le carbonate de sodium soit toujours en excès, que la température soit réglée et que les cristaux ne se déposent pas au sein du liquide. On acidule ensuite faiblement par un acide minéral, on ajoute la pâte résultant à un mélange de 75 kilogrammes de limaille de fer et de l'eau chauffée à l'ébullition en remuant constamment. La réduction terminée on filtre. On traite le résidu par le carbonate sodique en solution bouillante et on précipite par l'acide chlorhydrique en excès. Aiguilles incolores difficilement solubles dans l'eau. On diazote 45 kilogrammes du sel de soude de l'acide disulfonique de la p-p-diamidodiphénylurée à l'aide de 12 kilogrammes d'acide chlorhydrique à 36° % et 14 kilogrammes de nitrite de sodium. Le tétrazo filtré est introduit dans une solution de 57 kilogrammes du sel de soude neutre de l'acide 2-8-amidonaphtol-6-sulfo-γ dans 125 litres d'eau, en agitant Au bout de 12 heures, on ajoute de l'eau chaude et l'on précipite par le sel marin. Colorant teignant coton non mordancé en rouge vif, très solide à la lumière.

Production de colorants sulfonés de la série de l'anthracène, par Badische Anilin und Soda Fabrik, rep. par Blétry. — (Br. 311351. — 31 mai 1901. — 12 septembre.)

Objet du brevet. — Procédé ayant pour but de préparer les composés halogénés des sulfoalphylamidoanthraquinones formées par la condensation des dérivés des nitroanthraquinones avec des acide sulfoniques et consistant à traiter les dites sulfoalphylamidoanthraquinones (br. 297097) par les halogènes ou par des corps susceptibles d'en produire.

Description. — Exemple. — 1 partie du colorant sulfoné dérivé de la condensation de la 1 : 4-dinitroanthraquinone purifiée industriellement avec le sulfanilate de sodium, 30 parties d'eau, 3 parties de brome sont agitées pendant 24 heures, puis on précipite le dérivé bromé par le chlorure de sodium.

Production de nouveaux colorants soufrés, par Epstein et Rosenthal, rep. par Armengaud, aîné. (Br. 311429. — 3 juin 1901. — 14 septembre.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à chauffer certains dérivés nitrés de la benzidine ou de ses homologues avec des sulfures alcalins et du soufre.

Description. — Exemple. — On prépare la benzidine nitrée en traitant la benzidine en solution sulfurique par l'acide nitrique. On obtient un colorant jaune clair en chauffant 1 partie de m-dinitrotétraméthylbenzidine avec 2 parties de soufre et 5 parties de sulfure de sodium en portant graduellement la température de 260° à 265° C. Les nuances de couleur changent avec les proportions de sulfure employé. Teint les fibres végétales en couleurs variant du jaune brun au brun noir en passant par le rouge brun.

Colorant noir pour coton, par Badische Anilin und Soda Fabrik, rep. par Blétry. — (Br. 311438. — 3 juin 1901. — 14 septembre.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter par le soufre et le sulfure de sodium en présence du cuivre ou de ses sels, l'acide oxydinitrodiphénylaminesulfonique, qui résulte de la condensation de l'acide o-amidophénol-p-sulfonique avec le 2 : 4 dinitrochlorobenzène.

Description. — Exemple. — Dissoudre 76 parties de soude caustique, 70 parties de soufre dans 68 parties d'eau, y introduire, peu à peu, environ à 100°, 50 parties d'o-oxy-o'-p'-dinitrophénylamine-m-sulfonate de sodium, 18 parties de sulfate de cuivre, 120 parties d'eau ; maintenu à 130°-140° puis porter à 200°, 220° jusqu'à siccité.

Procédé de fabrication d'une matière colorante noire contenant du soufre, par Raison Commerciale Kalle et Cº, rep. par Armengaud aîné. — (Br. 311517. — 5 juin 1901. — 16 septembre.)

Objet du brevet. — L'acide acétylmétanilique est facilement nitré. Or, ce dérivé nitré traité par les alcalis ou les carbonates alcalins en solution concentrée dans un appareil à reflux, donne du nitrosulfophénol. Si on chauffe à 135° sous pression on obtient la nitrorésorcine. On transforme le dérivé nitré du sulfophénol en dérivé amidé que l'on condense avec la dinitrochlorobenzène, et ce produit de condensation est changé en matière sulfurée en faisant fondre avec du soufre et du sulfure de sodium.

Description. — Exemple. — On prépare l'acide amidosulfophénol en introduisant 240 parties d'acétylmétanilate de sodium à 60° dans 1500 kilogrammes d'acide sulfurique à 66° Bé en refroidissant ; puis, on ajoute 160 kilogrammes d'un mélange d'acide sulfurique et azotique à 38,5 % d'acide azo-

tique. On laisse 12 heures en élevant peu à peu la température à 15°-20° C. On verse ensuite sur 1750 kilogrammes de glace. On filtre et on presse. On dissout le dérivé nitré dans la soude du commerce et 700 litres d'eau; puis on ajoute 250 kilogrammes de soude caustique et l'on chauffe 3 heures à 120-130° en vase clos, on laisse refroidir, on acidule par l'acide chlorhydrique, et, l'on obtient la nitrorésorcine en aiguilles jaunes fusibles à 115° C. que l'on isole en traitant par l'éther ou le benzol. Il reste dans la liqueur mère l'acide nitrophénolsulfonique que l'on réduit par le fer et l'acide acétique. Si l'on ne veut pas obtenir de nitrorésorcine ou du moins très peu, on chauffe 4 à 5 heures dans un réfrigérant à reflux. On condense 38 kilogrammes de cet acide dissous dans 400 litres d'eau avec 40 kilogrammes de dinitrochlorobenzène, puis on verse dans une solution chaude de 12 kilogrammes de carbonate de sodium. Feuilles cristallines brunes. On ajoute enfin peu à peu à 100° C. 40 kilogrammes de ce produit à une solution de 80 kilogrammes de sulfure de sodium cristallisé et 30 kilogrammes de soufre dans 50 litres d'eau. Ensuite on chauffe la masse fondue à 120° C. et on porte finalement à 130°-150° C. Teint le coton non mordancé en noir foncé.

Production de composés halogénés de l'indoxyle et de dérivés bromés de l'indigo, par Badische Anilin und Soda Fabrik, rep. par Blétry. — (Br. 311536. — 6 juin 1901. — 20 septembre.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter par les halogènes, l'indoxyle, et à préparer les dérivés bromés de l'indigo en condensant 1 molécule de bromoindoxyle soit avec 1 autre molécule de bromoindoxyle soit avec 1 molécule d'indoxyle ordinaire. Ces derniers teignent les nuances plus violettes que l'indigo. On peut au lieu d'indoxyle employer les composés qui sont susceptibles de lui donner naissance ou par ses dérivés.

Description. — Exemple. — Dissoudre 13 parties d'indoxyle dans 1000 parties d'eau, additionner de glace, puis d'acide chlorhydrique jusqu'à forte acidité, puis peu à peu de l'eau bromée (48 parties de brome). On transforme le bromoindoxyle en indigo en prenant 10 parties de bromoindoxyle encore humide, on ajoute 50 parties de pyridine et l'on chauffe au bain-marie jusqu'à ce que l'indigo n'augmente plus. On peut chauffer à l'ébullition 10 parties d'indoxyle, 50 parties d'alcool et 3 parties d'acétate de sodium cristallisé.

Production de nouvelles matières colorantes azoïques, par Société Anonyme des Produits Bayer. — (Br. 311542. — 6 juin 1901. — 20 septembre.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à condenser le tétrazo de métadiamidodiphénylurée avec 2 molécules de l'acide β_1-amido-α_3-naphtol-β_4-sulfonique ou avec 1 molécule de cet article et 1 molécule d'un autre acide.

Description. — Exemple. — On diazote 24,2 kil. de métadiamidodiphénylurée avec 14 kilogrammes de nitrite de sodium et 42 kilogrammes d'acide chlorhydrique et l'on copule avec une solution de 50 kilogrammes de β_1-amido-α_3 naphtol-β_4-sulfo et 40 kilogrammes de carbonate sodique calciné. Teint le coton non mordancé en orangé.

Production de dérivés monoacidylés de l'acide indoxylique et de l'indoxyle, par Badische Anilin und Soda Fabrik, rep. par Blétry. — (Br. 311562. — 7 juin 1901. — 20 septembre.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à préparer des dérivés monoacidylés de l'acide indoxylique et de l'indoxyle en faisant réagir d'une façon modérée les anhydrides ou chlorures d'acides sur l'indoxyle, l'acide indoxylique sur leur mélange ou leurs sels.

Description. — Exemple. — Dissoudre en refroidissant 2 parties de la cuite d'indoxylate de sodium et de soude caustique, préparé en chauffant avec des alcalis caustiques les éthers de l'acide indoxylique, 4 parties d'eau ; neutraliser la majeure partie de la soude par addition de 1 partie à 1,5 p. d'acide acétique cristallisable ou par la quantité correspondante d'acide acétique hydraté. Agiter à l'abri de l'oxygène la solution alcaline froide avec 1 partie d'anhydride acétique que l'on ajoute peu à peu jusqu'à réaction acide.

Production d'acide 1 : chloro-3-amido-4-phénol-5-sulfonique et des diazoïques qui en dérivent, par Badische Anilin und Soda Fabrik, rep. par Blétry. — (Br. 311722. — 13 juin 1901. — 30 septembre.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à chauffer sous pression avec des lessives alcalines diluées l'acide 1 : 4 dichlorobenzènemonosulfonique pour obtenir l'acide 1-chloro-4-phénol-5-sulfo et à nitrer, puis réduire le dérivé nitré. On diazote et le diazo ne se combine qu'avec quelques composants pour donner des combinaisons de valeur : tels sont les acides 2 : 5 : 7-amidonaphtol, 2 : 5 : 7-phénylaminenaphtolsulfo et le β-naphtol. Les colorants ainsi formés teignent la laine non mordancée en nuances allant du rouge jaune foncé ; en bain de chromate les teintes virent au noir bleu foncé ou au bleu.

Description. — Exemple. — 500 parties de 1 : 4 : dichlorobenzènemonosulfonate de sodium dissoutes dans une lessive de 500 parties de soude caustique, 1000 parties d'eau. On chauffe 12 heures, on maintient la température de la fonte à 170°-190° C. Après refroidissement on délaye dans 500 parties d'eau chaude, puis on acidule par 1100 parties d'acide chlorhydrique à 1,19. On essore le 1 : 4-chlorophénol-5-monosulfonique de sodium. On nitre 231 parties de ce sel additionné de 1500 parties d'acide sulfurique à 66° à la température de 0° C. en ajoutant au mélange 102 parties d'acide azotique à 40° Bé et 102 parties d'acide sulfurique monohydraté. On verse sur 4000 parties de glace. On réduit, puis on fait dissoudre 11,2 p. d'acide chloramidophénolsulfonique dans 15 fois son poids d'eau environ, additionné d'alcali, puis on ajoute une solution concentrée de 5,5 p. de nitrite de sodium et puis de l'acide chlorhydrique et l'on verse le diazo dans une solution de 7,5 p. de β-naphtol. 6 parties de soude caustique à 40° Bé additionné de Q. S. de carbonate sodique. On chauffe à 40-45° C. en agitant et le colorant est formé au bout de 1 heure à 1 h. 1/2.

Préparation de la métatolylaldéhydeorthosulfonée, par Société Chimique des Usines du Rhone, anciennement Gillard, Monnet et Cartier, rep. par Rabilloud. — (Br. 311739. — 15 juin 1901. — 30 septembre.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à préparer l'aldéhyde métatolylorthosulfonique par traitement au moyen de l'anhydride sulfurique.

Description — Exemple. — On traite l'aldéhyde par 10 fois son poids d'acide sulfurique à 60 °/₀ d'anhydride préalablement refroidi à 0°. On maintient entre 0° et 5° puis, on verse le produit sur la glace quand il est devenu soluble dans l'eau. Cet aldéhyde se combine aux amines aromatiques en donnant des colorants bleu vert qui sont très résistants aux alcalis. Avec le pentachlorure de phosphore cet aldéhyde donne un dérivé chloré fusible à 109° C.

Production de colorants disazoïques sur mordants, par Actiengesellschaft für Anilin Fabrikation, rep. par Chassevent. — (Br. 311963. — 20 juin. — 30 septembre.)

Objet du brevet. — Production de colorants disazoïques teignant la laine chromée en noir foncé en combinant le 1 : 8-amidonaphtol-4-sulfo en solution acide avec la quantité équimoléculaire de la diazonaphtaline-α et à combiner le colorant azoïque avec le diazo d'un acide p-chloro-o-amidophénolsulfonique obtenu soit par sulfonation du p-chloro-o-amidophénol, soit par l'action des sulfites ou bisulfites sur la p-chloronitrophénol.

Production de matières colorantes directes pour coton, par Actiengesellschaft für Anilin Fabrikation, rep. par Chassevent. — (Br. 312290. — 1er juillet 1901. — 30 septembre.)

Objet du brevet. — Colorants disazoïques contenant, comme premiers composants, l'éther alcoolique du 3-6-diamino-4-chlorophénol, comme terme intermédiaire, un des deux acides α_1-naphtylaminesulfo-β_3 ou β_4 de Clève, et, comme terme final, l'acide β_1-naphtol-β_3-sulfonique. Ces colorants se combinent directement à la fibre.

Description. — Exemple. — Diazoter 24 parties de l'éther méthylmonoacétyldiamino-4-chlorophénol avec 30 parties d'acide chlorhydrique concentré et 7 parties de nitrite. On fait couler le diazo dans une solution bien refroidie de 24,5 p. du sel de soude de l'acide α_1-naphtylamine-β_3-sulfonique ; puis, on ajoute de la glace de l'acide chlorhydrique et l'on diazote de nouveau avec 7 parties de nitrite et l'on fait couler le diazoazo dans une solution aqueuse de 27 parties de sel de soude de l'acide β_1 naphtol-β_3-sulfonique additionné de carbonate sodique.

Après 12 heures, on chauffe à 50° C. et l'on précipite par le chlorure de sodium. On peut saponifier le groupe acétylé par la soude diluée.

Production d'un colorant bleu pour coton à l'aide de l'acétyl : 1 : 4 : naphtylènediamine-p-sulfo, par Manufacture Lyonnaise de Matières Colorantes, rep. par Armengaud, jeune. — (Br. 312388. — 3 juillet 1901. — 30 septembre.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à condenser l'acide monoacétyl-1 : 4 : naphtylènediamine-7-sulfonique d'abord deux fois avec l'acide naphtylaminesulfonique de Clève ; puis avec l'acide 2-amido-5-naphtol-7-sulfonique et à éliminer finalement le groupe acétyle. Le colorant se laisse diazoter sur fibre.

Description.— On diazote 28 kilogrammes d'$\alpha_1\alpha_2$-amidoacétylnaphtytènediamine-β_4-sulfo. On combine le diazo avec 22,300 kil. d'acide α-naphtylaminesulfo de Clève en présence d'acétate de sodium ; puis, on rediazote le produit au bout de 2 heures, et l'on rajoute 22,300 kil. du même acide, enfin on rediazote et l'on ajoute 23,900 kil. d'acide β_1-amido-α_3 naphtol-β_4-sulfonique en présence de carbonate sodique, puis on précipite par le sel marin et on saponifie le groupe acétique.

Procédé d'extraction de l'indigo du Leucocarpus Cyanescens, par Compagnie Française des Chemins de Fer au Dahomey. — (Br. 312404. — 4 juillet 1901. — 30 septembre.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à faire macérer les feuilles de *Leucocarpus* dans de l'eau pen- 7 à 12 heures puis à soutirer la liqueur que l'on alcalinise légèrement et que l'on met dans une cuve à fond incliné, et on la soumet à l'action de l'air. On fait bouillir ensuite un quart d'heure pour empêcher la putréfaction et pour séparer l'indigo de la matière brune qui le souille, qui se dissout, et pour rassembler facilement l'indigo.

Procédé de production de colorants monoazoïques sur mordants, par Actiengesellschaft für Anilin Fabrikation, rep. par Chassevent. — (Br. 312496. — 8 juillet 1901. — 30 septembre.)

Objet du brevet. — Production d'un colorant azoïque au moyen de chloro-m-phénylènediamine symétrique ou asymétrique que l'on combine avec le diazo du nitroamidophénol (1 : 2 : 4).

Description. — Exemple. — On diazote 15,4 p. de nitroamidophénol, on fait couler le diazo dans une solution aqueuse de 14,5 kil. de chlore métaphénylènediamine (1 : 2 : 4 :) et 20 parties d'acide chlorhydrique à 12° Bé. Teint laine chromée en nuances brun jaunâtre très stable à la lumière et au foulon. Les colorants ainsi obtenus sont plus jaunâtres que ceux du brevet 300958.

Production d'un colorant vert pour coton, par Badische Anilin und Soda Fabrik, rep. par Blétry. — (Br. 312573. — 10 juillet 1901. — 30 septembre.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à chauffer la p-nitraniline avec le soufre et les sulfures alcalins.

Description. — Exemple. — 80 kilogrammes de sulfure de sodium cristallisé, 23 kilogrammes de soufre sont chauffés dans une marmite au bain d'huile, on introduit à 150° (exter.) peu à peu 20 kilogrammes de paranitraniline et l'on chauffe graduellement à 200° pendant 4 heures et à 230° pendant 2 heures.

Procédé pour la production de colorants nouveaux de la série des acridines, par Manufacture Lyonnaise. — (Br. 312771. — 16 juillet 1901. — 13 novembre 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à faire réagir simultanément la formaldéhyde et une métadiamine sur des colorants de la série des acridines tels que la 3 : 6-diamido : 2 : 7-diméthylacridine (jaune d'acridine) ou la 3 : 6-diamido : 27-diméthylphénylacridine (benzoflavine). Les colorants obtenus tirent sur l'orangé avec plus d'intensité que les colorants primitifs. Pour les obtenir on peut chauffer, par exemple, 1 molécule de tétraamidoditolylméthane, 1 molécule de formaldéhyde et 1 molécule de m-toluylènediamine. Il se produit d'abord l'anneau de l'acridine et la condensation a lieu ensuite.

Description. — *Exemple.* — 27 kilogrammes de jaune d'acridine sont dissous dans 750 kilogrammes d'acide chlorhydrique contenant 7,3 kil. d'acide chlorhydrique et l'on ajoute, à 40° C., 8 kilogrammes d'une solution d'aldéhyde formique (38 %) et 12,100 kil. de métatoluylènediamine pulvérisée. On chauffe le mélange à l'ébullition pendant 36 heures au réfrigérant ascendant, en introduisant un courant d'air. On obtient ainsi une solution claire de couleur brun foncé. On dilue un peu et l'on précipite le colorant par le chlorure de sodium avec addition de chlorure de zinc.

Procédé de production de colorants monoazoïques teignant la laine par addition de sels de cuivre en nuances bleues, par Actiengesellschaft für Anilin Fabrikation, rep. par Chassevent. — (Br. 312792. — 17 juillet 1901. — 13 novembre.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à combiner le 2 : 6 nitroamido-p crésol avec l'acide 1 : 8-amidonaphtol : 2 : 4 : ou 3 : 6-disulfonique. Les colorants obtenus teignent la laine en bain acide additionné de sels de cuivre en nuances bleu verdâtre ; elles égalisent bien et sont remarquable par leur stabilité à la lumière.

Description. — *Exemple.* — On diazote 16,8 p. de 2 : 6 : nitroamido-p-crésol à l'aide de 50 parties d'acide chlorhydrique (D = 12° Bé) et 7 parties de nitrite de sodium et, l'on fait couler la solution diazoïque jaune dans une solution de 33 parties d'acide 1 : 8 : amidonaphtol : 2 : 4 : disulfonique en ayant soin de bien agiter et de maintenir le mélange alcalin par addition de carbonate sodique. On agite quelques heures et on précipite par le chlorure de sodium, on filtre, presse et sèche.

Production d'un colorant disazoïque susceptible d'être chromé sur fibre, par Badische Anilin und Soda Fabrik, rep. par Blétry. — (Br. 312899. — 22 juillet 1901. — 18 novembre.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à combiner l'acide p-oxybenzyldiamidosulfonique tétrazoté avec 2 molécules de β-naphtol. Teint laine en nuances violettes qui, chromées, se transforment en noir intense.

Description. — *Exemple.* — 525 parties de p-oxybenzyldiamidosulfonate de sodium à 100 % sont à la température ordinaire dissous dans 325 parties d'acide sulfurique à 66° Bé. On refroidit à 5°, puis on ajoute en agitant 51,4 parties d'acide nitrique à 40° Bé et 60 parties d'acide sulfurique à 66° Bé, vers la fin la température monte à 15 ou 16° et l'on verse sur 500 grammes de glace et l'on réduit le dinitro dérivé obtenu avec 150 parties de limaille de fer et 20 parties d'acide acétique à 30 % et 500 parties d'eau. On tétrazote 10 parties de cet acide diamidé pur. On ajoute 16 parties de β-naphtol, 50 parties d'eau et 14 parties de soude caustique à 40° Bé et 45 parties de carbonate sodique. On chauffe à 40-50° C. et l'on filtre le colorant qui se précipite.

Procédé de production de substances colorantes stables contenant du soufre, par Société Chemische Fabriken vormals Weiler Ter Meer, rep. par Faber. — (Br. 313052. — 27 juillet 1901. — 20 novembre.)

Objet du brevet. — Procédé de fabrication de colorants contenant du soufre au moyen de la paramidodinitrodiphénylamine obtenue par l'action du 1 : 3 : 4 : dinitrochlorobenzol sur la p-phénylènediamine caractérisé par ce fait que les colorants obtenus au moyen de la paraamidodinitrodiphénylamine ou de son produit de réduction avec fusion de soufre et de sulfures alcalins ou autres procédés sont amenés à l'état finement divisé.

Procédé de fabrication de matières colorantes pour coton, par Société Chemische Fabriken vormals Weiler Ter Meer, rep. par Faber. — (Br. 310713. — 10 mai 1901. — 20 août.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à faire bouillir la paraamidodinitrodiphénylamine ou son produit de réduction avec des solutions de sulfures alcalins et de soufre ou de substances agissant d'une manière analogue avec ou sans addition de dissolvant comme la glycérine.

Description. — *Exemple.* — Faire bouillir 12 parties de paraamidodinitrodiphénylamine dans une solution de 60 parties de sulfure de sodium cristallisé, 20 parties de soufre et 20 parties d'eau jusqu'à température intérieure de 125° C. On maintient l'ébullition pendant un jour et demi ou pendant 20 heures si l'on a ajouté à la masse fondue 12 parties de glycérine. Teint coton en bleu foncé.

C. — BREVETS AMÉRICAINS

Analysés par M. JANDRIER

Matière colorante noire sulfurée. Alcide F. POIRRIER, à Paris. — (Br. américain 665547. — 16 mai 1899. — 8 janvier 1901.)

On chauffe avec du sulfure de sodium la masse résultant du chauffage d'une matière colorante indophénolique avec du soufre.

Cette matière colorante est soluble dans l'eau et teint rapidement à l'ébullition le coton non mordancé.

Matière colorante indophénolique sulfurée. SOCIÉTÉ POUR L'INDUSTRIE CHIMIQUE, à Bâle. — (Br. américain 665726. — 4 septembre 1900. — 8 janvier 1901.)

On obtient une matière colorante teignant le coton non mordancé en bleu foncé en chauffaut la 2-4-dinitro-4-oxy-diphénylamine sous pression, en présence d'alcool avec des polysulfures alcalins. Après refroidissement, on filtre pour séparer la matière colorante cristalline des eaux-mères. A l'état sec, elle se présente sous la forme d'une poudre cristalline bleu foncé à reflets cuivrés. Elle se dissout dans les sulfures alcalins avec une coloration bleu rougeâtre.

Matière colorante pour laine. FARBWERKE, autrefois MEISTER, LUCIUS et BRÜNING, à Hœchst-s/M. — (Br. américain 665696. — 30 octobre 1900. — 8 janvier 1901.)

Cette matière colorante résulte de la combinaison de l'acide diazo-ortho-ortho-diamidoparaphénolsulfonique avec le β-naphtol. Elle se dissout facilement dans l'eau avec une coloration violette, elle donne sur laine des teintes brun rouge, tournant au bleu noir par traitement subséquent aux sels de chrome.

Matière colorante brune sulfurée. KALLE et Cie, à Biebrich. — (Br. américain 661907. — 25 septembre. — 13 novembre 1900.)

Cette matière colorante est obtenue en chauffant avec du soufre et des sulfures alcalins le produit de la réaction, de la soude et de la pyridine sur le 1-3-dinitro-4-chlorobenzène. Elle est facilement soluble dans l'eau, moins soluble dans l'alcool avec une coloration jaune verdâtre et soluble dans l'acide sulfurique avec une coloration brun jaunâtre. Elle est précipitée de sa solution aqueuse par l'acide chlorhydrique ou par le sel marin. Elle teint en jaune brun le coton non mordancé.

Procédé de préparation de composés leuco-indigotiques. BADISCHE ANILIN UND SODA FABRIK, à Ludwigshafen. — (Br. américain 661871. — 29 novembre 1899. — 13 novembre 1900.)

On forme d'abord un composé intermédiaire en chauffant à haute température de la soude caustique, de l'acide anthranilique et un composé polyhydroxylique de la série grasse. On isole ce produit intermédiaire et le transforme en leuco-dérivé par déshydratation au moyen d'un alcali caustique.

Procédé de préparation de nitrobenzaldéhyde. BADISCHE ANILIN UND SODA FABRIK, à Ludwigshafen. — (Br. américain 661872. — 6 février. — 13 novembre 1900.)

L'orthonitrobenzaldéhyde est obtenue en chauffant le toluène ortho nitré avec du peroxyde de manganèse.

Procédé de préparation de dérivés de l'indoxyle. FARBWERKE, autrefois MEISTER, LUCIUS et BRÜNING, à Hœchst-s/M. — (Br. américain 662703. — 5 juillet 1898. — 27 novembre 1900.)

Ce procédé consiste à traiter par le sodium les dérivés des éthers de l'acide aromatique orthoamidocarbonique qui renferme à l'atome d'azote le groupe — CH^2 — C$\langle$O.

Lorsqu'on traite par le sodium l'indoxylméthylcétone, on obtient une substance fusible à 153°, facilement soluble dans l'alcool, l'éther, le benzène chaud, difficilement soluble dans le chloroforme et formant de l'indigo quand on le chauffe avec de l'acide sulfurique ou qu'on le fond avec un alcali et expose à l'air la solution aqueuse provenant de la dissolution du mélange fondu.

Procédé de préparation d'une matière colorante azoïque bleu rouge. FARBENFABRIKEN, à Elberfeld. — (Br. américain 662122. — 28 mai. — 20 novembre 1900.)

On combine d'abord 2 molécules de deux dérivés diazoïques différents avec 1 molécule d'un dérivé de l'urée ayant pour formule générale :

SO^3H — [naphtalène, OH] — AzH — CX — AzH — [naphtalène, OH] — SO^3H

dans laquelle X représente un atome d'oxygène qui peut être remplacé par un atome de soufre.

La matière colorante formée est alors précipitée par un sel convenable, puis séparée du mélange.

On peut combiner de la sorte 1 molécule d'aniline diazotée et 1 molécule de diazoacétyl-p-phénylènediamine avec 1 molécule d'acide carbonyldioxydinaphtylaminedisulfonique ayant à l'état libre la formule :

SO^3H — [naphtalène, OH] — AzH — CO — AzH — [naphtalène, OH] — SO^3H

On obtient une matière colorante dont l'acide a très probablement pour formule :

$$
\begin{array}{c}
SO^3H \diagdown \; \text{(noyau naphtalénique)} \; \diagup AzH - CO - AzH \diagdown \; \text{(noyau naphtalénique)} \; \diagup SO^3H \\
C^6H^5 - Az{=}Az - \qquad\qquad\qquad\qquad - Az{=}Az - C^6H^4AzH - CO - CH^3 \\
OH \qquad\qquad\qquad\qquad OH
\end{array}
$$

Le sel de sodium se présente sous la forme d'une poudre brun rouge à reflets métalliques, soluble dans l'eau avec une coloration rouge, insoluble dans l'acide chlorhydrique concentré. Sa solution dans l'acide sulfurique à 66° Bé, qui est bleu rouge, passe au violet par addition d'une petite quantité de glace. Elle donne directement sur coton des teintes rouges solides à la lumière et aux acides.

Procédé de teinture. ACTIEN GESELLSCHAFT FÜR ANILIN FABRIKATION, à Berlin. — (Br. américain 661985. — 10 juillet. — 20 novembre 1900)

Ce nouveau procédé de teinture de la laine, consiste à mordancer et teindre simultanément les fibres dans un bain renfermant la matière colorante, des chromates et des sels neutres d'ammonium.

Procédé de préparation d'une matière colorante noire. BADISCHE ANILIN UND SODA FABRIK, à Ludwigshafen. — (Br. américain 661438. — 29 juin. — 6 novembre 1900.)

La 1-8-dinitronaphtalène est traitée à haute température par l'acide sulfurique concentré et un sulfite, le produit obtenu est ensuite transformé en sa modification soluble par combinaison avec un bisulfite.

Cette matière colorante est peu soluble dans l'eau froide, légèrement soluble dans l'eau bouillante en donnant une solution bleu violet sale. Elle se dissout dans l'acide sulfurique concentré et dans l'acide sulfurique fumant à 23 % SO^3 en donnant des solutions rouges violacées.

Procédé de transformation des matières colorantes. FARBWERKE, autrefois MEISTER, LUCIUS et BRÜNING, à Hœchst-s/M. — (Br. américain 661800. — 15 février. — 13 novembre 1900.)

On peut obtenir des produits de transformation des matières colorantes en les traitant par des sels, solubles dans l'eau, de bases aromatiques contenant au moins une fois dans la molécule le groupe bivalent — AzH — CH^2 — dans lequel l'atome d'hydrogène du groupe AzH peut être remplacé par un groupe alcoylique lié des deux côtés à des atomes de carbone aromatique.

Procédé de teinture en rouge turc. BADISCHE ANILIN UND SODA FABRIK, à Ludwigshafen.— (Br. américain 661858. — 18 octobre 1899. — 13 novembre 1900.)

On se sert pour huiler les fibres d'un bain formé d'huile de ricin, soude caustique, stannate, aluminate et phosphate de sodium, on exprime et sèche, on mordance ensuite dans un bain à réaction acide et renfermant du sulfate d'alumine, du chlorure d'ammonium et du sulfate de magnésium, on lave jusqu'à ce que les eaux de lavage n'aient plus de réaction acide, puis sans sécher on teint dans un bain contenant de l'alizarine et de l'acétate de chaux. On avive en traitant par une solution ou mélange renfermant de l'huile tournante, du savon et de la fécule de pommes de terre.

Nouveau mordant. BADISCHE ANILIN UND SODA FABRIK, à Ludwigshafen. — (Br. américain 661859. — 11 septembre 1900. — 13 novembre 1900.)

Ce mordant se compose de 14 parties de soude caustique, 25 parties de stannate de sodium, 15 parties d'aluminate de sodium du commerce, 10 parties de phosphate de sodium, 100 parties d'huile de ricin et d'une certaine quantité d'eau.

Procédé de préparation de matières colorantes dérivées du triphénylméthane. Henri R. VIDAL, à Paris. — (Br. américain 664450. — 1er décembre 1898. — 25 décembre 1900.)

On condense au sein d'acide sulfurique un tétra-alcoyhydrol avec une tolylhydrazine, on obtient ainsi des matières colorantes peu ou pas solubles dans l'eau et dans les alcalis, solubles dans les acides et dans l'alcool.

Procédé pour donner de la stabilité aux bases nitrosées. FARBWERKE, autrefois MEISTER, LUCIUS et BRÜNING, à Hœchst-s/M. — (Br. américain 664709. — 3 mars. — 25 décembre 1900.)

Les bases nitrosées telles que la nitrosomono ou diméthylaniline sont, sous forme de pâtes, diluées avec de l'eau, additionnées de sels à réaction alcaline susceptibles de se combiner avec l'acide chlorhydrique.

Procédé de teinture et d'impression. ACTIEN GESELLSCHAFT FÜR ANILIN FABRIKATION, Berlin. — (Br. américain 665737. — 10 juillet 1900. — 8 janvier 1901.)

Les matières colorantes sulfurées sont dissoutes dans une solution d'alcalis caustiques additionnée de glucose. On teint, on imprime en se servant de cette solution.

Procédé de teinture au moyen de matières colorantes basiques. FARBWERKE, autrefois MEISTER, LUCIUS et BRÜNING, à Hœchst-s/M. — (Br. américain 666256. — 5 août 1897. — 22 janvier 1901.)

Les fibres végétales sont teintes au moyen de matières colorantes polyazoïques ou safraninazoïques en bain neutre ou légèrement acide, puis ces matières colorantes sont transformées sur la fibre en laques solides par un traitement approprié au tannin et au sel d'antimoine.

Procédé de teinture et d'impression. WINTHRAP C. DURFEC, à Boston. — (Br. américain 666846. — 30 mars 1897. — 29 janvier 1901.)

Ce procédé consiste à ajouter de l'acide saccharique ($C^6H^{10}O^8$) ou les sels de cet acide au mordant qui devait être employé.

Procédé de préparation d'une matière colorante anthracénique violette. Badische anilin und Soda fabrik, Ludwigshafen. — (Br. américain 666594. — 13 novembre 1900. — 22 janvier 1901.)

Cette matière colorante est obtenue en chauffant avec la p-toluidine l'acide bromo-α-amidoanthraquinone sulfonique. Elle est soluble dans l'eau avec une coloration bleue, soluble dans une solution de carbonate de soude ou de soude caustique mais insoluble dans les solutions concentrées de ces corps. Elle se dissout dans l'alcool avec une coloration bleu violet et dans l'acide sulfurique avec une coloration brune. Elle teint en violet la laine non mordancée ou mordancée au chrome.

Procédé de préparation de matières colorantes dérivées de l'anthraquinone. Farbenfabriken, à Elberfeld. — (Br. américain 666702. — 16 mai 1900. — 29 janvier 1901.)

Ces matières colorantes s'obtiennent en chauffant avec les amines aromatiques primaires l'acide nitrooxyanthraquinone sulfonique répondant à la formule :

OH, CO, SO^3H, CO, AzO^2

A l'état sec, ces matières colorantes sont des poudres bleu foncé se dissolvant plus ou moins facilement dans l'eau avec une coloration bleue, elles teignent en bleu la laine non mordancée et en bleu verdâtre la laine chromée.

La matière colorante possédant la formule suivante :

OH, CO, SO^3H, CO, $AzHC^6H^4CH^3$

est difficilement soluble dans l'eau et dans la soude caustique étendue, elle se dissout dans l'acide sulfurique à 66° Bé. en donnant une solution grise tournant au bleu par addition d'acide borique, elle teint en bleu rougeâtre la laine non mordancée et en bleu vert la laine chromée.

Matière colorante violette. Badische anilin und Soda fabrik, à Ludwigshafen.— (Br. américain 671896. — 3 janvier. — 9 avril 1901.)

Cette matière colorante est obtenue au moyen de l'acide 1,8,5,7 amidonaphtoldisulfonique déjà décrit et de l'α-naphtylamine. Elle se présente sous la forme d'une poudre noire soluble dans l'eau en donnant une solution rouge violet, elle se dissout dans l'acide sulfurique concentré avec une coloration bleue ; par réduction, elle fournit l'acide disulfonique ci-dessus mentionné et la 1,4-dinaphtylène diamine.

Matière colorante noire sulfurée. Farbwerke, autrefois Meister, Lucius et Brüning, à Hœchst-s/M. — (Br. américain 671908. — 7 octobre 1899. — 9 avril 1901.)

Cette matière colorante est obtenue en chauffant à haute température avec du soufre et des sulfures alcalins, l'acide paraoxymétaméthylparaamidodiphénylamineorthosulfonique. Elle teint directement le coton en noir intense, sa solution aqueuse est brun vert, elle tourne au bleu vert par exposition à l'air.

Procédé de mordançage des fibres textiles. Badische anilin und Soda fabrik, à Ludwigshafen. — (Br. américain 671844. — 29 mars 1899. — 9 avril 1901.)

Les fibres ou les étoffes que l'on veut mordancer sont passées dans une solution aqueuse de bisulfite de chrome, puis plongées, humides, dans un bain renfermant un sel alcalin déjà mentionné.

Teinture du coton en noir d'aniline. A. Marot et Ant. Bonnet, à Troyes. — (Br. américain 671560. — 30 novembre 1897. — 9 avril 1901.)

Le bain de teinture renferme environ 5 parties d'aniline, 5 parties d'acide chlorhydrique à 21-22° Bé, 1 partie de sel ammoniac, 2 parties de chlorate de potasse, 0,75 p. de sulfate de cuivre, 0,75 p. d'acide tartrique, 43,50 p. d'eau et 40 parties d'alcool.

Matière colorante azoïque. Badische anilin und Soda fabrik, à Ludwigshafen. — (Br. américain 671902. — 10 novembre 1900. — 9 avril 1901).

Cette nouvelle matière colorante peut être obtenue en combinant l'acide diazo orthonitro orthoamidophénolparasulfonique avec l'acide hydroxyphénylglycocolle sulfonique IV. En bain acide, elle teint la laine en brun passant au bordeaux rouge par traitement au bichromate.

Dans l'eau et dans l'acide sulfurique concentré, elle se dissout en donnant des solutions rouge vineux.

Matière colorante azoïque brune. Badische anilin Soda und fabrik, à Ludwigshafen.— (Br. américain 671903. — 10 novembre 1900. 9 avril 1901.)

Cette matière colorante est obtenue comme la précédente en employant l'acide hydroxyphénylparasulfonique III en remplacement du IV. Elle se dissout dans l'eau en donnant une solution bleu rouge qui tourne au rouge vineux par addition d'un carbonate alcalin, elle se dissout en jaune orangé dans l'acide sulfurique concentré et teint en brun la laine non mordancée.

Matière colorante azoïque brune. Badische anilin und Soda fabrik, à Ludwigshafen. — (Br. américain 671904. — 10 novembre 1900. — 9 avril 1901.)

Cette matière colorante peut être obtenue en combinant l'acide picramique diazoté à l'acide hydroxyphénylparasulfonique IV. Elle se dissout dans l'eau en donnant une solution jaune ; dans l'acide sulfurique concentré, elle se dissout en rouge vineux. En bain acide, elle donne sur laine des teintes rouge brun qui passent au brun foncé par traitement au bichromate.

Procédé de préparation de matières colorantes noires triazoïques. KALLE et Cie, à Biebrich. — (Br. américain 671543. — 1er décembre 1900. — 9 avril 1901.)

Ces matières colorantes ont pour formule générale :

$$P\begin{cases} Az = Az - C^{10}H^4 \begin{cases} (\alpha_1)\ OH \\ (\beta_2)\ SO^3Na \\ (\beta_4)\ Az = Az - \text{diamine non sulfonée de la série du benzène} \end{cases} \\ Az = Az - C^{10}H^4 \begin{cases} (\alpha_1)\ AzH^2 \\ (\beta_2)\ SO^3Na \\ (\beta_3)\ OH \end{cases} \end{cases}$$

Elles s'obtiennent en rediazotant le produit intermédiaire de l'action d'une molécule de paradiamine et 1 molécule d'acide γ-amidonaphtolsulfonique et combinant le tétrazo ainsi formé, avec d'abord 1 molécule d'une méta diamine non sulfonée de la série du benzène et ensuite une molécule d'acide $\alpha_1\beta_2$-naphtylène diamine β_3-sulfonique.

La matière colorante de cette série ayant pour formule :

$$AzH\begin{cases} C^6H^4Az = Az - C^{10}H^4 \begin{cases} (\alpha_1)\ OH \\ (\beta_2)\ SO^3Na \\ (\alpha_4)\ Az = Az - C^7H^5 \begin{cases} AzH^2\ (1) \\ AzH^2\ (3) \end{cases} \end{cases} \\ C^6H^4Az = Az - C^{10}H^4 \begin{cases} (\alpha_1)\ AzH^2 \\ (\beta_2)\ AzH^2 \\ (\beta_3)\ SO^3Na \end{cases} \end{cases}$$

est obtenue en rediazotant le produit intermédiaire résultant de l'action d'une molécule de tétrazodiphénylamine sur 1 molécule d'acide γ-amidonaphtolsulfonique en solution alcaline, traitant ce dérivé tétrazoïque par 1 molécule de métatoluylènediamine, puis ensuite par 1 molécule d'acide $\alpha_1\beta_2$-naphtylène diamine β_3-sulfonique. Cette matière colorante est facilement soluble dans l'eau et dans l'acide sulfurique concentré en donnant des solutions bleu noir, elle est insoluble dans l'alcool, l'acide chlorhydrique la précipite de sa solution aqueuse sous forme de poudre noire, elle teint en noir solide le coton non mordancé.

Matière colorante anthraquinonique. BADISCHE ANILIN UND SODA FABRIK, Ludwigshafen. — (Br. américain 673691. — 23 janvier. — 7 mai 1901.)

Cette matière colorante peut être obtenue en combinant à la paratoluidine la diamidoanthraquinone bromée brute. Non sulfonée, elle est soluble dans l'aniline et la nitrobenzine en formant des solutions vert bleu. Elle se dissout dans l'acide sulfurique concentré froid en donnant une solution brun violet, qui, chauffée à 100° ; passe au violet rouge, cette coloration tournant au bleu par addition d'acide borique. Sulfonée, elle est soluble dans l'eau et teint en bleu vert la laine non mordancée ou chromée.

Procédé de préparation de matières colorantes disazoïques. FARBENFABRIKEN, à Elberfeld. — (Br. américain 673079. — 1er août 1900. — 30 avril 1901.)

On obtient de nouvelles matières colorantes en combinant d'abord 1 molécule d'une amine aromatique diazotée avec 1 molécule d'acide β_1-amido-α_3-naphtol-β_4-sulfonique, puis rediazotant et combinant le diazoazo avec un acide amidonaphtolsulfonique. Ces matières colorantes sont les sels alcalins des acides ayant pour formule générale :

[Formule : noyau naphtalénique portant SO^3H, $Az = Az - R$, $R - Az = Az$ et OH]

Lorsqu'on emploie comme amine primaire aromatique l'aniline et que le diazoazo formé est combiné avec une nouvelle molécule du même acide sulfonique, on obtient une amide ayant pour formule :

[Formule : noyau naphtalénique portant SO^3H, $C^6H^5 - Az = Az$, OH et $Az = Az - C^{10}H^4 \begin{cases} (\beta_4)\ SO^3H \\ (\beta_1)\ AzH^2 \\ (\alpha_3)\ OH \end{cases}$]

Son sel de sodium est une poudre à reflets métalliques, soluble dans l'eau en donnant une coloration violette passant au bleu violet par addition de carbonate de sodium, soluble dans l'ammoniaque, à peine soluble à chaud dans l'acide chlorhydrique (19° Bé), se dissolvant dans l'acide sulfurique concentré avec une coloration bleue. Il donne sur coton non mordancé des teintes rouge bleuâtre, résistant remarquablement bien aux acides et à la lumière.

Matière colorante vert bleu et procédé de fabrication. FARBWERKE MÜHLHEIM, à Mühlheim. — (Br. américain 673632. — 25 février 1901. — 7 mai 1901.)

Cette matière colorante est obtenue en condensant le tétraméthyldiamidobenzhydrol avec un acide paratoluènesulfonique, puis transformant en acide disulfonique, l'acide leucomonosulfonique formé.

A l'état sec, elle se présente sous la forme d'une poudre à reflets cuivrés. Elle se dissout dans l'eau en donnant une magnifique solution bleue, qui, additionnée de soude caustique, se décolore lentement à froid, plus rapidement à chaud. La couleur primitive est régénérée par addition d'acide acétique.

Dans l'acide sulfurique concentré, elle se dissout en donnant une coloration jaune qui tourne au vert ou au bleu par dilution.

Matière colorante bleue pour laine et procédé de fabrication. Farbwerke, vormals Meister, Lucius et Brüning, à Hœchst-s/M. — (Br. américain 673640. — 27 février 1901. — 7 mai 1901.)

On obtient cette matière colorante en faisant passer de l'hydrogène sulfuré dans une solution de 1,5-dinitronaphtène, dans un acide chlorosulfonique maintenu à 140° C. environ.

C'est une poudre bleu noir à reflets métalliques, facilement soluble dans l'eau chaude et dans les carbonates alcalins en donnant des solutions bleu violet. Elle se dissout en bleu dans la soude caustique et en brun dans l'acide sulfurique concentré ; elle est insoluble dans le benzène. En bain acide, elle donne sur laine des teintes bleues qui tournent au gris par traitement au bichromate. Ces teintes grises sont très solides.

Matière colorante pour laine et procédé de fabrication. Meister, Lucius et Brüning, Hœchst-s/M. — (Br. américain 672714. — 21 juillet 1900. — 23 avril 1901.)

Cette matière colorante est obtenue en soumettant l'acide diazoparachloroorthoamidophénolorthosulfonique à l'action de l'acide G amidonaphtolsulfonique. A l'état sec, elle se présente sous la forme d'une poudre noirâtre soluble dans l'eau avec une coloration bleu rouge et se dissolvent en rouge dans l'acide sulfurique concentré. Elle donne sur laine en bain acide des teintes rouge brun qui par traitement subséquent au bichromate donnent des bleu gris très solides au lavage et à la lumière.

Matière colorante bleue pour coton et procédé de fabrication. Farbenfabriken, Elberfeld. — (Br. américain 673388. — 12 mai 1899. — 7 mai 1901.)

Cette matière colorante prend naissance lorsqu'on chauffe à haute température la masse obtenue en traitant, par le sulfure de sodium, le soufre et le zinc, les sels alcalins de l'acide 1,8-amidonaphtol-2,4-disulfonique.

A l'état sec, elle se présente sous la forme d'une poudre noirâtre, presque entièrement soluble dans l'eau, en donnant une solution bleue, soluble à chaud dans la soude caustique étendue d'ammoniaque, se dissolvant dans l'acide sulfurique à 66° Bé avec une coloration rouge bleuâtre assez terne. Elle teint le coton non mordancé en bleu indigo résistant bien aux alcalis et suffisamment bien à la lumière.

Ajoutés, à sa solution aqueuse, les acides minéraux forment un précipité et dégagent de l'hydrogène sulfuré.

Nouvelle matière colorante brune. Farbwerke, vormals Meister, Lucius et Brüning, à Hœchst-s/M. — (Br. américain 676137. — 20 octobre 1900. — 14 mai 1901.)

Cette matière colorante est obtenue en évaporant à siccité une solution renfermant du sulfure de sodium et du 1,8-dinitronaphtène, puis chauffant ensuite le mélange sec à une haute température pendant longtemps. Elle se dissout dans l'eau en donnant une solution brunâtre d'où les acides précipitent la matière colorante elle-même qui est soluble dans les solutions alcalines, les sulfures alcalins, etc.

Procédé d'obtention d'acides rhodamines sulfoniques. Farbwerke, vormals Meister, Lucius et Brüning, à Hœchst-s/M. — (Br. américain 675216. — 20 octobre 1900. — 28 mars 1901.)

Ce procédé consiste à sulfoner les dialkylrhodamines asymétriques. On obtient des corps à reflets métalliques, difficilement solubles dans l'eau,plus facilement solubles dans l'alcool et l'acétone en donnant des solutions rouges à fluorescence jaune vert, teignant la laine en rouge.

On peut par exemple sulfoner la dialkylrhodamine asymétrique résultant de la combinaison de l'acide méthylamidooxybenzoylbenzoïque avec l'orthoamidoparacrésol, la matière colorante obtenue possède les propriétés générales mentionnées ci-dessus ; elle se dissout facilement dans les alcalis. Avec l'acide sulfurique concentré, elle donne une solution jaune brun, fluorescente, elle donne sur laine des teintes semblables à celles que fournissent les tétraalkylrhodamines.

Procédé de teinture. Farbenfabriken, à Elberfeld. — (Br. américain 688999. — 19 avril. — 17 décembre 1901.)

Ce procédé consiste à traiter par des agents alkylants les fibres teintes avec des matières colorantes sulfurées.

Matières colorantes sulfurées brunes. Anilin color. und Extracts works, autrefois J. R. Geigy, à Bâle. — (Br. américain 688885. — 16 février. — 17 décembre 1901.)

Ces matières colorantes sont obtenues en fondant avec des polysulfures alcalins la métaloluylènediamine avec un acide dicarboxylique tel que l'acide phtalique ou son anhydride. Elles sont facilement solubles dans l'eau, dans l'alcool et dans l'acide sulfurique concentré en donnant des solutions dont la coloration varie du jaune au brun. Elles sont insolubles dans l'éther ou le benzène, elles donnent sur coton, en bain renfermant des sulfures et du sel, des teintes brunes qui, par oxydation tournent au jaune brun et deviennent très solides au lavage, aux alcalis, aux acides et à la lumière.

Le Propriétaire-Gérant : Dr G. QUESNEVILLE.

SAINT-AMAND (CHER). — IMPRIMERIE SCIENTIFIQUE ET LITTÉRAIRE, BUSSIÈRE.

BREVETS PRIS A BERLIN, LONDRES, ETC.

Analysés par MM. Bach et Jandrier

MÉTALLURGIE. — MÉTAUX

Procédé de désagrégation des minerais naturels ou préalablement traités et en particulier de minerais plombifères et argentifères. Dr Salomon Ganelin, à Berlin. — (Br. allemand 124846, du 25 octobre 1899.)

D'après le procédé décrit dans le brevet 97943, les minerais sulfurés plombifères et argentifères sont désagrégés en bain de chlorure (zinc, cadmium, manganèse, aluminium, magnésium, etc.), en fusion ce qui a pour résultat de transformer le plomb et l'argent en chlorure et le zinc, manganèse, etc., en sulfures. Le même procédé peut aussi être employé pour les minerais non sulfurés et qui renferment le plomb et l'argent à l'état oxydé (à la suite du grillage du minerai). Le fer qui, dans le cas de minerais sulfurés, entre en solution, reste dans ce cas insoluble.

Procédé pour tremper l'acier. Edouard Eschmann, à Magdebourg. — (Br. allemand 124361, du 6 janvier 1900.)

Les objets à tremper sont induits, avant d'être chauffés, d'une masse composée de poudre de charbon de farine, de céréales, de chaux et de graisse de pieds de bœuf. Les objets chauffés sont lentement refroidis dans une bouillie de craie, d'argile, etc., dans un bain d'eau ammoniacale à l'abri de l'air (sous une couche d'élaïne).

Procédé pour tremper l'acier. Prinz et Kremer et Rudolf Hodden Crock, à Cronenberg. — (Br. allemand 124589, du 4 août 1900.)

L'objet porté au rouge cerise est traité, avant d'être trempé, par un courant électrique, dont la tension est en rapport de la masse de l'objet. Celui-ci forme dans le circuit le pôle positif, tandis que l'eau de trempe forme le pôle négatif.

Procédé de fabrication de lames d'acier ou de fer recouvertes d'un côté ou de deux côtés d'une couche de cuivre. Edouard Martin, à Paris. — (Br. allemand, 124387, du 1er juillet 1900.)

Contre la lame de fer recouverte par électrolyse d'un enduit de cuivre, on applique une lame de cuivre munie également d'un enduit de cuivre galvanoplastique, après avoir chauffé les deux lames à la même température. Le paquet ainsi formé est soumis à la pression et ensuite laminé.

Procédé de fabrication de pièces denses en fonte d'aluminium et de magnésium basé sur la soustraction rapide de la chaleur. Deutsche Magnalium-Gesellschaft, à Berlin. — (Br. allemand 125334, du 16 janvier 1900.)

L'alliage fondu d'aluminium et de magnésium est coulé dans des moules de sable additionné d'oxyde de cuivre, de débris de fer ou d'aluminium, etc. L'addition de ces substances a pour but d'augmenter la conductibilité calorique des moules et d'empêcher la cristallisation et la séparation de l'alliage en ses ingrédients. On peut aussi rendre les moules plus conductibles en y incorporant des plaques ou des tiges métalliques.

Pâte pour souder la fonte. Frédéric Pich, à Berlin. — (Br. allemand 124671, du 13 avril 1899 ; addition au brevet 110319, du 7 décembre 1897.)

La pâte décrite dans le paragraphe 2 du brevet 110319 est modifiée par la substitution du cuivre finement divisé à l'oxyde de cuivre.

Procédé pour le traitement des minerais sulfurés. Anna Hœpfner, à Berlin. — (Br. allemand 126396, du 30 avril 1895.)

Le minerai finement moulu est tamisé, puis traité par une solution chaude de chlorure cuivrique (2,5 à 3 % $CuCl^2$) additionnée de 25 % de chlorure de sodium. A la température de 100°, 100 centimètres cubes de ce liquide dissolvent 5 grammes de plomb. En laissant refroidir le liquide à 15° environ, 80 % de chlorure de plomb contenu dans la solution se précipite et peut être séparé par décantation. Le liquide décanté, qui contient le cuivre à l'état de chlorure cuivreux est oxydé et peut être employé pour une nouvelle extraction.

Procédé pour l'extraction du zinc des scories cuivriques contenant du baryum et du zinc. Chemische Fabrik Innerste Thal, à Langelsheim. — (Br. allemand 126452, du 25 novembre 1900.)

Les scories sont triées d'après leur densité, intimement mélangées avec de la chaux et du charbon, et les mélanges sont soumis à la distillation.

Procédé de chloruration de minerais sulfurés aurifères et argentifères. Eugène Hildt, à Paris. — (Br. allemand 126840, du 4 décembre 1900.)

La chloruration est effectuée dans des récipients tournants et sous pression au moyen de chlorate et de solutions acidulées et chaudes de chlorure de magnésium.

Procédé de traitement de minerais sulfurés. James Swinburne, à Londres. — (Br. allemand 126832, du 10 décembre 1899 ; addition au brevet 116863, du 18 juin 1898.)

D'après le procédé qui fait l'objet du brevet principal, les minerais portés à une température appropriée, à l'abri d'air, sont transformés par l'action d'un courant de chlore en soufre et chlorures métalli-

ques. La même transformation peut être opérée en employant du chlorure de soufre à la place du chlore.

Acier au chrome silicié contenant peu de manganèse et pouvant renfermer du nickel, CARL CASPAR, à Runderoth et FRIEDRICH ŒRLTEL, à Munich. — (Br. allemand 127226, du 25 avril 1899.)

La teneur en carbone de l'acier est inférieur à 0,6 %, tandis que sa teneur en chrome et silicium réunis varie de 1,5 à 2,5 %.

Traitement des minerais contenant de l'arsenic, de l'antimoine et du tellure. THE INTRACTABLE ORE TREATMENT COMPANY, à Londres. — (Br. allemand 124886, du 18 juillet 1899.)

Le minerai réduit en poudre est mélangé de charbon pulvérisé et le mélange est chauffé à l'abri d'air dans un four à mouffle à une température suffisamment élevée pour volatiliser l'arsenic et l'antimoine à l'état de sulfures et le tellure à l'état libre.

Procédé pour augmenter la dureté des métaux. C. J. JOHNSON, à Saint-Louis. — (Br. américain 685842. — 28 septembre 1900. — 5 novembre 1901.)

Les pièces d'acier sont, d'une température élevée, ramenées à la température du rouge cerise par exposition à un courant d'air, puis ensuite elles sont submergées dans un bain formé de carbonate de soude, de résine, d'huile animale et d'eau.

Traitement des minerais de zinc. H. M. TAQUET, à Argenteuil. — (Br. américain 686915. — 29 mars. — 19 novembre 1901.)

Les solutions renfermant du sulfate et du chlorure de zinc sont additionnées d'un oxyde d'un métal alcalino-terreux, on obtient ainsi un mélange renfermant l'oxyde de zinc et le sulfate alcalino-terreux.

Par le chauffage de ce mélange avec du charbon on obtient du zinc métallique et un sulfure du métal alcalino-terreux.

Procédé de traitement des plombs zincifères. Thomas BARTON et MC GHIE, à Londres.

On amène le plomb à l'état de fusion et y ajoute un alcali caustique en présence d'oxygène il se forme avec le zinc une combinaison qu'on élimine.

Procédé de séparation des métaux de leur gangue. A. S. ELMORE, à Londres — (Br. américain 689070 — 13 avril — 17 décembre 1901.)

Les minerais pulvérisés sont mélangés à de l'eau, puis à de l'huile en présence d'un acide, on laisse ensuite reposer, l'huile vient à la surface et entraine avec elle les parties métalliques que l'on sépare.

Procédé pour l'extraction du cuivre de ses minerais. G. H. WATERBURG, à Denver Color. — (Br. américain 689835. — 3 avril. — 24 décembre 1901.)

Ce procédé consiste à faire passer un courant d'air chaud dans un bec renfermant les minerais pulvérisés et une solution acide. Cette solution est ensuite envoyée dans un bac contenant du fer en petits morceaux.

Nouvel alliage. HANS LEGENDECKER, à Cologne. — (Br. américain 682330. — 10 avril. — 10 septembre 1901.)

Cet alliage composé de cuivre de plomb et d'antimoine renferme de 1 à 5 % de cuivre et de 1 à 3 % d'antimoine.

Alliage de cuivre et de manganèse. G. THOMSON, à Elizabeth, N. J. — (Br. américain 682891. — 7 janvier 1899. — 17 septembre 1901.)

Cet alliage est obtenu en ajoutant du ferro-manganèse à du cuivre et maintenant la masse à l'état de fusion. Une partie du manganèse s'allie au cuivre tandis que le fer et l'excès de manganèse peuvent être séparés en utilisant des différences de densité.

Si on ajoute de l'acier à l'alliage cuivre-manganèse on réduit sa teneur en manganèse et il se forme de l'acier manganèse.

Nouvel alliage. Ernest MURMANN, à Vienne. — (Br. américain 684707. — 23 novembre 1900. — 15 octobre 1901.

Cet alliage renferme pour 100 parties d'aluminium de 1 à 20 parties de magnésium et de 1 à 20 parties de zinc.

Nouvel alliage. R. B. WHEATLEY, à Londres. — (Br. américain 685891. — 29 avril. — 5 novembre 1901.)

Pour former cet alliage on prend : 1° 116 parties d'un mélange de 66 parties de cuivre et 50 parties de zinc ; 2° 5 parties d'un alliage formé de 80 parties de cuivre et 20 parties de manganèse ; 3° 2 parties d'un alliage de 50 parties de nickel, 10 parties d'étain et 40 parties de cuivre ; 4° 20 parties d'un alliage formé de 80 parties de cuivre et 20 parties d'aluminium et enfin 5° 4 parties d'un alliage formé de 50 parties de tungstène et 50 parties de fer.

Procédé d'extraction du zinc des pyrites grillées. CARL. KELLNER, à Vienne. — (Br. américain 690295. — 13 octobre 1900.)

Le zinc renfermé dans les pyrites grillées est transformé en bisulfite par l'acide sulfureux, le bisulfite de zinc obtenu est transformé en sulfite, puis en sulfate par oxydation au moyen de l'air. On ajoute alors le chlorure d'un métal alcalin ou alcalino-terreux il y a formation de chlorure de zinc et d'un sulfate qu'on sépare par refroidissement et cristallisation, on le redissout ensuite et le traite par un carbonate alcalin afin de décomposer les sulfates doubles qui auraient pu se former.

Procédé de traitement des minerais. S. C. Currie et E. N. Dickerson. — (Br américain 690361. — 27 février. — 31 décembre 1901.)

Les minerais sulfurés acides renfermant des métaux précieux sont traités par le chlore et un hypochlorite en quantité telle que l'acidité du mélange soit toujours saturée.

Procédé de préparation des amalgames de métaux alcalins. E. B. Smart, à Florence Col. — (Br. américain 689926. — 5 mars. — 31 décembre 1901.)

On verse le métal à amalgamer dans un bain de paraffine à une température suffisante pour amener la fusion du métal, puis on ajoute le mercure et agite le mélange pendant qu'il se refroidit.

Procédé d'extraction du plomb de ses minerais. Antonin Germot, à Asnières. — (Br. américain 690520. — 15 décembre 1899. — 7 janvier 1902.)

Ce procédé consiste a insuffler de l'air dans la masse de galène fondue renfermant de l'argent ou d'autres métaux et à envoyer les vapeurs de sulfure de plomb qui se dégagent de la masse dans un mélange de plomb et de sulfure de plomb ne renfermant pas d'argent, en ayant soin d'éviter le contact de l'air avec les vapeurs.

Procédé de traitement des minerais de cuivre. George Westinghouse, à Pittsburg Pa. — (Br. américain 692310. — 4 février 1902.)

Ce brevet qui renferme de nombreuses revendications peut se résumer en ceci : Les mattes cuivreuses renfermant du fer à l'état de sulfure, sont fondues et une partie du fer est amené à l'état d'oxyde magnétique sans qu'il y ait cependant formation de silicate de fer, cet oxyde magnétique est transformé en un composé ferrique fusible qu'on élimine en utilisant les différences de densités.

Procédé pour l'extraction des métaux précieux de leurs minerais. H. Davis, à Dayton Nev. (Br. américain 692634. — 17 juillet 1901. — 4 février 1902.)

Les minerais et les substances renfermant des métaux précieux sont traités par de l'eau de chlore ou du chlore gazeux de façon à transformer les métaux en chlorures, au moyen d'un courant d'air on se débarrasse de l'excédent de chlore et enfin on lessive avec une solution de cyanures alcalins ou alcalino-terreux.

Procédé de traitement des minerais réfractaires. Elizabeth B. Parnell, à Carshalton. — (Br. américain 693148. — 3 janvier 1898. — 11 février 1902.)

Ce procédé consiste à oxyder les minerais, par l'acide chromique par exemple, puis à les griller et les traiter par l'eau sous pression.

Procédé de traitement des minerais renfermant des métaux précieux et des impuretés telles que des colorants. Robert Mc. Knight, à Philadelphie.

Les minerais sont chauffés avec du soufre en présence d'air jusqu'à transformation des carbonates en sulfures, on ajoute alors un chlorure alcalin ou alcalino-terreux et on continue à chauffer en présence d air de façon à obtenir les métaux précieux à l'état de chlorures ou d'oxychlorures volatils.

Procédé d'extraction du zinc des minerais sulfurés. H. F. Kirkspatrick-Picard, à Londres. — (Br. américain 692148. — 9 juillet 1901. — 28 janvier 1902.)

Les minerais pulvérisés mais non grillés sont additionnés d'une substance basique, susceptible de se combiner au soufre, et de charbon, puis le mélange est transformé en briquettes qu'on chauffe d'abord juste assez pour les rendre cohérentes, puis plus fortement de façon à faire distiller le zinc et laisser le sulfure formé et les métaux non volatils emprisonnés dans le coke.

Procédé de traitement des minerais en vue de la séparation méthodique des divers métaux qu'ils renferment. Siemens et Halske Ackiengesellschaft, à Berlin. — (Br. américain 692008. — 5 septembre 1901. — 28 janvier 1902.)

Ce procédé consiste à sulfater successivement chacun des métaux contenus dans le minerais. Les minerais sont chauffés à une température inférieure au point de décomposition du sulfate du métal que l'on vient extraire, mais supérieure aux points de décompositions des sulfates des autres métaux présents. On fait passer sur ces minerais un courant d'air et d'acide sulfureux, on sépare le sulfate formé et on recommence l'opération pour le métal suivant.

Traitement électrolytique des minerais. E. G. Acheson, à Buffalo N.-Y. — (Br. américain 693482. 14 octobre 1899. — 18 février 1902.)

Les minerais pulvérisés sont additionnés de la quantité théorique de carbone graphitique nécessaire à leur réduction, on mélange soigneusement et fait passer un courant électrique dans la masse dont la température est portée à une température suffisante pour que la réduction puisse s'effectuer.

Fourneau pour la distillation du zinc. G. Convers et A. B de Saulles, à South Bethlehem Pa. — (Br. américain 694137. — 14 septembre 1898. — 24 février 1902.)

Les cornues sont disposées les unes sur les autres, elles sont la communication avec des condenseurs disposés de la même façon.

ELECTROCHIMIE. — MÉTALLURGIE

Procédé pour la fabrication électrolytique du peroxyde de plomb. Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, à Griesheim. — (Br. allemand 124512, du 22 mars 1900.)

Le procédé consiste à susprendre de l'oxyde de plomb ou du plomb métallique dans une solution d'un chlorure de métal léger et à soumettre le mélange à l'électrolyse.

Procédé pour la production électrolytique d'hydrosulfites alcalino-terreux et de magnésium. (Dr Albert Frank, à Charlottenburg. — (Br allemand 125207, du 2 juillet 1899.)

Comme liquide cathodique, on emploie des solutions de bisulfite alcalino-terreux et de magnésie suffisamment concentrées pour que les hydrosulfites formés par l'électrolyde se déposent à l'état solide.

Procédé pour l'obtention électrolytique du zinc. Dr George Eschellmann, à Saint-Pétersbourg. (Br. allemand 124622, du 28 décembre 1897.)

Pour obtenir un dépôt dense, on varie régulièrement (symétriquement) le courant de façon à ce que la tension reste toujours supérieure à o.

Procédé pour la production de dépôts galvaniques unis et adhérents. Friedrich Darmstadter, à Darmstadt. — (Br. allemand 125404, du 2 août 1899.)

Les bains galvanoplastiques sont additionnés de corps solides inertes qui, lorsqu'on agite le liquide, viennent heurter les cathodes et détachent les bulles d'hydrogène qui adhèrent à celles ci.

Procédé pour obtenir des enduits métalliques sur l'aluminium et ses alliages. Anson G. Betts, à Lansingburgh, Etats-Unis. — (Br. allemand 125674, du 13 novembre 1900.)

L'aluminium est enduit d'un chlorure métallique en fusion. Le métal du chlorure se dépose sur l'aluminium.

Procédé pour la production de métaux et d'alliages par voie électrolytique. Eduard Mies, à Heidelberg. — (Br. allemand 125799, du 11 octobre 1899.)

Durant l'électrolyse le bain est exposé à une très forte pression (100 à 500 atmosphères). Ce traitement aurait pour résultat d'éviter la formation de dépôts métalliques poreux ou granulés.

Procédé de production électrolytique de fer pur au moyen de chlorure ferreux. E. Merck, à Darmstadt. — (Br. allemand 126839, du 2 décembre 1900.)

On peut obtenir des plaques de fer d'une épaisseur considérable en soumettant à l'électrolyse une solution chaude de chlorure ferreux. Il convient d'agiter l'électrolyte ou la cathode.

Procédé pour obtenir des dépôts galvaniques d'épaisseur variable sur un seul et même objet. William, J. Buck, à Bristol, Etats-Unis. — (Br. allemand 126053, du 20 mars 1900.)

Les objets sont suspendus comme à l'ordinaire entre deux anodes, mais ils sont arrangés par couples, de façon à ce que les surfaces qui doivent recevoir des dépôts plus minces soient tournées l'une contre l'autre.

Procédé pour extraire par voie électrolytique l'étain de différents déchets — fer blanc, alliages, etc., — soit pour purifier l'étain brut. Paul Bergsoe, à Copenhague. — (Br. allemand 126949, du 17 novembre 1900.)

L'étain des déchets est amené en solution au moyen d'une solution d'un sel stannique. Le liquide obtenu est soumis à l'électrolyse en présence d'anodes insolubles. Il se dépose de l'étain pur, en même temps que la solution stannique est régénérée.

Procédé pour la production électrolytique de sulfate de cuivre et d'autres sulfates métalliques, avec obtention concomittante d'alcali caustique. Hippolyte Palas, Félix Cotta et Adolphe Gouin, à Marseille. — (Br. allemand 127423, du 14 juillet 1900.)

Le procédé consiste à soumettre à l'électrolyse une solution de sulfate alcalin en employant comme anode le métal dont on veut obtenir le sulfate

Au moyen de deux diaphragmes poreux, on ménage entre l'anode et la cathode une couche de liquide, qui est maintenue en circulation continue.

Procédé de préparation de carbures métalliques. H. S. Blacmore, à Mount Vernon. N.-Y. — (Br. américain 681096. — 27 mars. — 20 août 1901.)

On obtient du carbure de magnésium en traitant par le carbure de calcium du fluorure de magnésium fondu.

Production d'acétylène. H. S. Blackmore, à Mount Vernon, N.-Y. — (Br. américain 682521. — 17 septembre 1896. — 10 septembre 1901.)

Ce procédé consiste à traiter un carbure métallique chaud par un gaz acide, tel que l'hydrogène sulfuré.

Procédé électrolytique pour l'obtention d'alumine hydratée. J. L. Roberts et E. N. Dickerson, à New-York. — (Br. américain 683000. — 28 novembre 1898. — 17 septembre 1901.)

Ce procédé consiste à dissoudre dans une solution alcaline appropriée un minerai d'alumine, puis à effectuer l'électrolyse de cette solution placée du côté anode d'une cuve à diaphragme. Il se précipite de l'alumine hydratée pure qu'on sépare.

Appareil pour la production continue du carbure de calcium. Hudson Maxim, à New-York. — (Br. américain 683962. — 25 juin 1895. — 8 octobre 1901.)

Four électrique dans lequel on introduit le mélange convenable à une extrémité, tandis qu'on extrait à l'autre le carbure de calcium au fur et à mesure de sa formation.

Production d'aluminium ou autres métaux au moyen de carbure de calcium. H. S. Blackmore, à Mount Vernon, N.-Y. — (Br. américain 685198. — 22 mars. — 22 octobre 1901.)

Ce procédé consiste à ajouter à un bain fondu renfermant un oxyde métallique et un métal alcalin, une quantité suffisante de carbure de calcium pour effectuer la réduction de l'oxyde.

PRODUITS CHIMIQUES

Procédé de production d'hydrosulfites à l'état solide. BADISCHE SODA UND ANILIN FABRIK, à Ludwigshafen. — (Br. allemand 125303, du 11 janvier 1900. — Addition au brevet 112483, du 24 mai 1899.)

Dans le procédé décrit dans le brevet principal, les hydrosulfites alcalins sont remplacés par d'autres hydrosulfites solubles — ceux de magnésium, de zinc ou de chrome.

Procédé de production d'un carbure de calcium fournissant de l'acétylène exempt d'hydrogène phosphoré et sulfuré. ZUHL et EISEMANN, à Berlin. — (Br. allemand 125208, du 16 mars 1900.)

Au mélange servant à la fabrication du carbure de calcium, on incorpore des sels métalliques exempts de phosphore et de soufre. Ces éléments sont fixés par les métaux lourds et lors de la décomposition du carbure de calcium par l'eau, il ne peut y avoir dégagement d'hydrogène sulfuré ou phosphoré.

Procédé de fabrication de métasilicate alcalin. Dominique CRISPO et Alexis MOLS, à Anvers. — (Br. allemand 125388, du 4 octobre 1900.)

Pour obtenir du métasilicate alcalin, on calcine 3 équivalents d'acide silicique avec une quantité de sulfate de potasse et de charbon suffisante pour former l'équivalent de sulfite de potasse et on traite le mélange par la vapeur d'eau à haute température.

Procédé de production d'ammoniaque solide. CHEMISCHE FABRIK BETTENHAUSEN MARQUART et SCHULZ, à Bettenhausen, près Cassel. — (Br. allemand 124967, du 21 août 1900.)

Le procédé consiste à traiter l'ammoniaque concentrée par une faible quantité (3 à 5 $^0/_0$ de stéarate de soude à la température de 40° environ.

Procédé pour la production de cyanamides alcalines. DEUTSCHE GOLD-UND SILBER-SCHEIDE-ANSTALT, VORM. BŒSSLER, à Francfort. — (Br. allemand 124977, du 16 septembre 1900.)

On fait agir l'amide d'un métal alcalin sur un cyanure du même métal ou d'un autre métal alcalin. La réaction a lieu suivant l'équation :

$$M^1AzH^2 + M^1CAz = M^2AzAzC + H^2$$

et donne lieu à la formation de cyanamide dialcaline.

On peut aussi faire agir le métal alcalin sur l'ammoniaque en présence de cyanure alcalin. L'amide à l'état naissant se combine au cyanure pour former la cyanamide dialcaline.

Procédé pour séparer les amines entre elles et d'avec l'ammoniaque. Paul KEPPICH, à Vienne. — (Br. allemand 125573, du 23 février 1901.)

Les amines et l'ammoniaque chassées de l'eau ammoniacale traversent une série de flacons laveurs contenant différentes quantités d'acide. Suivant le degré de leur basicité, les amines sont absorbées dans l'un ou l'autre des flacons.

Procédé de fabrication d'oxydes caustiques au moyen de sels halogénés ou oxygénés correspondants. EDUARD BESEMFELDER, à Charlottenburg. — (Br. allemand 125986, du 17 mars 1901 ; addition au brevet 123862, du 18 août 1900.)

Le mélange décrit dans le brevet principal est exposé à l'action simultanée de la vapeur d'eau et de l'air.

Masse pour garnir les fours servant à fondre la soude et le sulfate pour la fabrication de la cellulose. WILLI SCHACHT, à Niederlössnitz, près Dresde. — (Br. allemand 126242, du 1er juillet 1900.)

Cette masse est formée par un mélange de chaux — contenant éventuellement des sels de magnésie, de fer et d'alumine — avec du goudron déshydraté. Cette masse forme, avec les matériaux du four et les sels fondus, un enduit dense, infusible et inattaquable par les acides et les alcalis.

Procédé d'obtention de permanganates par l'électrolyse, avec emploi d'une anode contenant du manganèse. Georges-Jean-Adolphe GRINER, à Paris. — (Br. allemand 125060, du 5 juillet 1900.)

On se sert d'une anode formée de carbure de manganèse. Pour éliminer la soude en excès contenue en même temps que le permanganate formé dans l'espace anodique, on fait circuler dans l'espace cathodique une solution étendue de soude. Le permanganate de soude débarrassé ainsi de la soude caustique peut être obtenu par évaporation à l'état solide.

Procédé de fabrication de cyanate de potasse. STASSFURTER CHEMISCHE FABRIK VORM. VORSTER ET GRÜNEBERG, ACTIEN-GESELLSCHAFT, à Stassfurt. — (Br. allemand 125572, du 1er mai 1900.)

Les sels résultant de la fabrication du cyanure de potassium et formés de potasse, de cyanure de potassium et de cyanate de potasse sont traités à 60° par une quantité d'eau insuffisante pour dissoudre la totalité des sels. A cette température, le carbonate de potasse seul entre en solution, tandis que les deux autres sels restent à l'état solide. Ainsi débarrassée du carbonate de potasse, le mélange de cyanure de potassium et de cyanate de potasse, est de nouveau repris par une quantité limitée d'eau à basse température (entre + 5° et — 18°). De cette manière et en réglant convenablement la proportion d'eau, on peut amener la presque totalité du cyanure de potassium en solution et obtenir du cyanate de potasse commercialement pur.

Procédé de purification du carbonate double de potasse et de magnésie préparée par le procédé à la magnésie. SALZBERGWERK NEU-STASSFURT, à Neu-Stassfurt. — (Br. allemand 125987, du 24 mai 1901.)

Avant de laver le carbonate double de magnésie et de potasse, on sépare la portion boueuse d'avec la portion granulée du sel.

Procédé pour la production de silicate alcalin sec et aisément soluble dans l'eau au moyen de solutions de silicate alcalin. Carl Reim, à Odessa. — (Br. allemand 126794, du 28 novembre 1900.)

La solution de silicate alcalin est divisée en gouttes, filets ou couches et exposée à l'évaporation jusqu'à ce qu'elle se solidifie.

Procédé de fabrication d'un carbure. Paul Desq, à Argenteuil, et Silvain Francoual, à Paris. — (Br. allemand 126092, du 19 juillet 1900.)

100 kilogrammes de mélasse sont chauffés à 110° et traités par 10 kilogrammes de bichromate de potasse. La masse verte est additionnée de 20 kilogrammes de carbonate de soude et 20 kilogrammes de copeaux de plomb. On y ajoute ensuite 250 kilogrammes de carbure préalablement trempé dans un mélange de 51 kilogrammes de pétrole, 17 kilogrammes d'essence de térébenthine et de 850 kilogrammes de camphre. On remue bien le mélange et on le presse dans des moules chauffés. Cette préparation possède une odeur agréable et dégage au contact de l'eau de l'acétylène pur.

Procédé de fabrication de cyanure alcalin. Stassfurter Chemische Fabrik vorm. Vorster et Gruneberg Actien Gesellschaft, à Strassfurt. — (Br. allemand 126441, du 1er mai 1900.)

Le charbon concassé est imbibé d'une solution alcaline, le mélange est séché et introduit dans des cornues. Il faut avoir le soin de sécher le mélange à l'abri de l'air. Si l'on néglige cette précaution, le charbon absorbe avidement l'oxygène de l'air, ce qui diminue ultérieurement le rendement en cyanure.

Procédé de fabrication de cyanure alcalin. Stassfurter Chemische Gesellschaft vorm. Vorster et Grüneberg Actien Gesellschaft, à Stassfurt. — (Br. allemand 126442, du 1er mai 1900.)

Pour imbiber le charbon autant que possible à l'abri de l'air, on traite d'abord le charbon grossièrement concassé par un courant de vapeur, on le fait bouillir ensuite avec de l'eau ou une solution étendue d'alcali et on l'imbibe ensuite de la lessive alcaline.

Procédé de production d'hydrocarbures de la série du benzène, de la naphtaline et de l'anthracène au moyen de carbures métalliques. Charles Schenk Bradley, à Avon, et Charles Borrows Jacobs, à East-Orange, Etats Unis — (Br allemand 125936, du 16 décembre 1898.)

Le procédé consiste à décomposer le carbure en fusion par un oxyde ou un hydrate métallique fusible. Les hydrocarbures sont condensés et recueillis dans un récipient approprié. Le carbure et l'oxyde métallique doivent être employés en proportions équivalentes.

Procédé de préparation de carbone finement divisé. Wilhelm Mafert, à Grunar, près Berlin. — (Br allemand 126670, du 25 décembre 1900.)

Le charbon plus ou moins concassé est traité par l'acide sulfurique concentré avec addition éventuelle de sulfate de mercure, etc., et le mélange est chauffé jusqu'à ce que le charbon soit amené à l'état de division voulu.

Procédé pour obtenir un mélange de nitrate de soude et de nitrate d'ammoniaque. Jean Wilhelm Skoglund, à Brooklyn, Etats-Unis. — (Br. allemand 127187, du 6 mars 1901.)

Le mélange s'obtient en faisant agir du sulfate d'ammoniaque sur du nitrate de soude. Le sulfate de soude formé est séparé par cristallisation et le reste de ce sel est éliminé par double décomposition sous forme d'un sulfate peu soluble ou insoluble.

Procédé de fabrication d'anhydride acétique. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bæyer et Cie, à Elberfeld. — (Br. allemand 127350, du 26 juin 1900.)

On fait agir du chlore en présence d'acide sulfureux sur des acétates.

Procédé pour l'oxydation des groupes méthyles des hydrocarbures aromatiques. Badische Anilin und Soda Fabrik, à Ludwigshafen. — (Br. allemand 127388, du 26 juin 1900.)

Pour oxyder le toluène, le xylène, le nitrotoluène, etc., on peut employer à la place des oxydes de manganèse, d'autres oxydes, par exemple, ceux de nickel ou de cobalt en l'absence d'acide sulfurique. On obtient ainsi des aldéhydes, en même temps que les acides correspondants Le protoxyde de nickel formé peut être régénéré au cours de la réaction par l'addition lente d'hypochlorite de soude au mélange.

Procédé pour l'obtention de mésonitroanthracène. Farbenfabriken vorm. Friedrich Bayer et Cie, à Elberfeld. — (Br. allemand 127399, du 27 janvier 1901.)

L'anthracène dissous dans l'acide acétique glacial ou dans le nitrobenzène est traité par son équivalent d'acide nitrique du commerce à une température qui ne dépasse pas 40 à 50°. Le produit intermédiaire formé est transformé en nitroanthracène, soit directement par l'action des alcalis ou de l'acide sulfurique concentré, soit indirectement par l'action de l'acide chlorhydrique concentré, lequel fournit du nitroanthracène chloré. Sous l'influence des alcalis, celui-ci se transforme quantitativement en nitroanthracène.

Procédé pour séparer les acides résultant de l'action de l'acide sulfurique sur le pétrole, etc., en une portion plus riche en soufre et une portion moins riche en soufre. Ichthyol Gesellschaft Cordes Hermann et Cie, à Hambourg. — (Br. allemand 127505, du 19 février 1901.)

Les acides résultant de l'action de l'acide sulfurique sur les hydrocarbures, les huiles de goudron, etc., comme par exemple, l'acide ichthyolsulfonique, donnent avec les alcaloïdes en solution et autres bases organiques des précipités insolubles dans l'eau. Il s'est trouvé qu'à côté de sels insolubles, il se forme aussi des sels organiques solubles. La neutralisation des acides sulfonés par des bases organiques permet donc d'effectuer la séparation de ces acides en une portion plus riche en soufre et une portion moins riche en soufre.

Procédé pour éviter le dégagement du fluorure de silicium lors de la désagrégation des phosphates, DOUGLAS frères, à Strehla. — (Br. allemand 127087, du 4 mars 1899.)

Le procédé consiste à ajouter du sulfate de soude, de potasse ou d'ammoniaque à l'acide sulfurique de 54 à 60° Bé employé pour désagréger les phosphates. Il se forme un fluosilicate alcalin, lequel ne se décompose en présence de sulfates alcalins qu'à une température relativement élevée, ce qui évite le dégagement désagréable de vapeurs de fluorure de silicium.

Procédé de préparation d'un papier réactif de haute sensibilité. Dr HEINRICH ZELLNER, à Hanovre. — (Br. allemand 124922, du 10 avril 1901.)

On produit sur le papier un fond foncé en le traitant par une couleur noire substantive et neutre. Sur la surface ainsi préparée, on étend une émulsion obtenue en mélangeant une solution de fluorescéine avec un vernis à l'alcool neutre.

Procédé pour la production de graphite pur par traitement méthodique de graphite brut par l'acide sulfurique et les alcalis. Hermann LANGBEIN, à Niederlössnitz, près Dresde. — (Br. allemand 125304, du 20 juin 1900 ; addition au brevet 109533, du 10 décembre 1898.)

Modification apportée au procédé décrit dans le brevet principal et consistant à employer un mélange de graphite et de fluorure d'ammonium à la place du graphite brut.

Procédé pour éliminer le perchlorate de potasse du salpêtre du Chili. H. FÖLSCH et Cie, à Hambourg. — (Br. allemand 125206, du 1er juin 1900.)

En faisant refroidir les lessives chaudes de salpêtre du Chili, on amène la précipitation du perchlorate.

Procédé pour la fabrication de l'acide sulfurique. Jean POTUT, à Paris. — (Br. allemand 123665, du 14 novembre 1900 ; addition au brevet 122920, du 6 mars 1900.)

Dans le procédé décrit dans le brevet principal, l'acide nitrique est remplacé par un nitrate en solution.

Procédé de fabrication de sulfure de sodium avec production simultanée d'acide chlorhydrique. R. HAACK, à Bruxelles. — (Br. allemand 126601, du 3 novembre 1900.)

On calcine du bisulfate de soude et du chlorure de sodium en présence de charbon. Il se forme du sulfure de sodium, de l'acide chlorhydrique et de l'acide carbonique.

En employant le bisulfate de soude, on obtient des rendements beaucoup plus considérables qu'avec le sulfate neutre de soude.

Procédé de préparation de carbonate de magnésie. F. S. YOUNG, à Norristown Pa. — (Br. américain 689345. — 13 juillet. — 16 décembre 1901.)

On obtient un carbonate de magnésium léger en ajoutant à une solution de bicarbonate de magnésium, assez de magnésie calcinée pour former un composé possédant à peu près la formule $3 MgO\ 2 CO^2\ 3 H^2O$, agitant et chauffant à une température de 110° C. ou au-dessus.

Obtention de phosphates solubles. WILLSON LABORATORY Co à New-York. — (Brevet américain 21 décembre 1895. — 17 décembre 1901.)

Les phosphates naturels sont additionnés de silice et le mélange fondu au four électrique, il se dégage de l'anhydride phosphorique que l'on reçoit dans un milieu capable de l'absorber. On peut faire arriver un peu d'air sur les vapeurs d'anhydride phosphorique afin d'oxyder les vapeurs phosphoreuses si cela est nécessaire.

Procédé d'obtention de sels de nickel. H. A. FRASCH, à Hamilton-Canada. — Br. américain 689391. 7 août. — 24 décembre 1901.)

Ce procédé qui permet de séparer le nickel du cuivre et d'autres métaux, consiste à amener les métaux en solution à précipiter les hydroxydes par l'oxyde d'un métal alcalino-terreux, puis à dissoudre dans l'ammoniaque, les hydroxydes qui y sont solubles et à précipiter le nickel de cette solution par addition de chlorure de sodium.

Procédé de préparation du chlore. A CLEMM, à Mannheim. — (Br. américain 689461. — 7 octobre 1899. — 24 décembre 1901.)

On mélange de l'argile à des chlorures, puis on ajoute assez d'eau pour pouvoir transformer la masse en boules que l'on dessèche ensuite et traite par un courant d'anhydre sulfureux et d'air ou encore par un courant d'anhydride sulfurique.

Appareil pour la fabrication de l'anhydride sulfurique. BADISCHE ANILIN et SODA FABRIK, à Ludwigshafen. — (Br. américain 688020. — 14 juillet 1898. — 3 décembre 1901.)

Les 34 revendications que renferme ce brevet portent toutes sur des moyens de refroidir la surface de contact et d'amener les gaz à une température convenable.

Procédé de préparation de l'anhydride sulfurique. C. G. E. de HAEN, à List. — (Br. américain 687834. — 8 juillet. — 3 décembre 1901.)

Ce procédé consiste à faire arriver un mélange d'air et d'anhydre sulfureux sur de l'amiante recouverte d'acide vanadique finement divisé.

Appareil pour la préparation de l'acide sulfurique. Théodore MEYER, à Offenbach. — (Br. américain 688538. — 16 février. — 10 décembre 1901.)

Cet appareil est essentiellement constitué par une série de chambres circulaires reliées entre elles. Les gaz sont admis à la partie supérieure de la chambre la plus élevée.

Appareils pour la fabrication de l'anhydride sulfurique. Badische Anilin und Soda Fabrik, à Ludwigshafen. — (Brevets américains 688469, 688470, 688471, 688472. — 23 novembre 1899. — 10 décembre 1901.)

Ces divers appareils sont tous destinés à régulariser la température des gaz oxygène et anhydride sulfureux.

Méthode de préparation de l'acide sulfurique. Théodore Mayer, à Offenbach. — (Br. américain 688872. — 16 février. — 17 décembre 1901.)

On se sert de l'appareil décrit dans le brevet 688538, les gaz sont soumis à un mouvement de rotation et leur température est maintenue normale par refroidissement contre les parois.

Procédé d'obtention d'acide chlorhydrique chimiquement pur. Eugen de Haen, à List, près de Hanovre. — (Br. américain 687994. — 2 août 1900. — 3 décembre 1901.)

Ce procédé consiste à envoyer de l'acide chlorhydrique non arsénieux dans de l'acide bouillant et à condenser les vapeurs qui s'en dégagent.

Production de soude caustique et de chlore. Charles E. Acker, à Niagara Falls, N.-Y. — (Br. américain 687709. — 18 juillet 1899. — 3 décembre 1901.)

Ce procédé, qui depuis quelques mois est appliqué sur une échelle industrielle par une compagnie installée aux chutes du Niagara, consiste à électrolyser le sel fondu d'un métal alcalin (NaCl) en se servant d'une cathode de plomb fondu. Il se forme un alliage (plomb-sodium) qu'on décompose ensuite par un courant de vapeur d'eau ; cette dernière particularité, l'emploi de la vapeur, est, il nous semble, la seule nouveauté de ce procédé déjà signalé par Vantim, Hulin, etc.

Procédé d'obtention d'alcali caustique. H. A. Frash, à Hamilton, Canada. — (Br. américain 688463. — 7 août. — 10 décembre 1901.)

Ce procédé consiste à faire réagir l'hydroxyde de nickel sur le chlorure de sodium en présence d'un excès d'ammoniaque ; il se forme de la soude caustique et un chlorure double de nickel et d'ammonium qu'on sépare et décompose ensuite par la chaux.

Procédé d'obtention d'anhydride acétique. Farbenfabrik, à Elberfeld. — (Br. américain 683464. — 27 décembre 1900. — 1er octobre 1901.)

Ce procédé consiste à traiter les sels alcalins de l'acide acétique par un mélange de chlore et d'anhydride sulfureux, puis à séparer l'anhydride acétique formé.

Procédé pour séparer l'oxygène de l'azote des mélanges qui les renferment. Raoul Pictet à New-York. — (Br. américain 683492. — 5 août 1899. — 1er octobre 1901.)

Le mélange des gaz est liquéfié par compression et refroidissement, puis on laisse évaporer et séparer les premiers produits qui se volatilisent de ceux qui s'évaporent plus tard, on effectue en somme une distillation fractionnée.

Préparation d'alcalis caustiques et d'aluminates. Fritz Projahn, à Duisburg. — (Br. américain 684864. — 4 mai 1899. — 22 octobre 1901.)

On chauffe un mélange formé d'un sulfate alcalin, d'oxyde d'aluminium et d'un métal pulvérisé dont le sulfure est insoluble dans l'eau.

Procédé de purification des cyanures alcalins. G. Craig, à Glascow. — (Br. américain 684914. — 15 juillet. — 22 octobre 1901).

Les impuretés telles que sulfites et carbonates qui accompagnent les solutions ammoniacales de cyanures alcalins sont éliminées par un traitement au chlorure de plomb.

Procédé de préparation de trioxyde de soufre. H. S. Blackmore, à Mount Vernon, N.-Y. — (Br. américain 686021. — 14 février 1900. — 5 novembre 1901).

Ce procédé consiste à envoyer sur de l'oxyde de fer du dioxyde de soufre additionné de soufre.

Procédé de préparation d'anhydride sulfurique. H. S. Blackmore, à Mount Vernon, N.-Y. — (Br. américain 686022. — 16 février 1900. — 5 novembre 1901.)

Pour obtenir d'une façon continue de l'anhydride sulfurique, on fait réagir sur de l'oxyde de fer, du dioxyde de soufre en maintenant la température au-dessous du point de dissociation de l'anhydride sulfurique. L'anhydride formé est envoyé dans un condenseur et l'oxyde de fer régénéré, en élevant sa température et le traitant par un courant d'oxygène.

Production de pigment au moyen de liqueurs renfermant des sels ferreux. E. A. Sperry, à Cleveland, Ohio. — (Br. américain 691324. — 10 septembre 1900. — 14 janvier 1902.)

Dans des solutions maintenues alcalines par addition de carbonate de soude et renfermant soit du chlorure, soit du sulfate ferreux, on insuffle de l'air, il se forme un sel ferrique basique qui s'hydrolyse ; l'hydrate ferrique qui se dépose possède la formule $Fe^2O^3Fe^2(OH)^6$, il est d'une couleur jaune d'or, est très léger, absorbe plus d'huile que les ocres, le blanc de zinc ou le blanc de plomb et couvre une plus grande surface que ces oxydes.

Procédé de préparation de l'hydrate d'aluminium. H. Jordan, à Syracuse, représentant la Pittsburgh Reductiones. — (Br. américain 691470. — 10 juillet 1901. — 21 janvier 1902.)

Au lieu de faire arriver l'acide carbonique froid dans la solution d'aluminate, ce gaz est préalablement porté à une température supérieure à celle du point d'ébullition de la solution.

Préparation d'un pigment à base de baryte. C. D. Vreeland, à Chicago. — (Br. américain 691421. 691422 et 69423. — 14 août 1900. — 21 janvier 1902.)

Les eaux résiduaires du traitement acide de la bauxite en vue de la préparation du sulfate d'alumine sont saturées par de l'oxyde de baryum.

Procédé de préparation de peroxyde d'hydrogène. L. Hulin, à Clavaux. — (Br. américain 692139. — 9 juillet 1901. — 28 janvier 1902.)

Ce procédé consiste à décomposer par l'eau le peroxyde de sodium, puis à précipiter le sodium à l'état de cryolithe en ajoutant à la solution soit du fluorure d'aluminium, soit de l'acide fluorhydrique d'abord et de l'alumine ensuite. Une addition de chaux ou de baryte débarrasse complètement la solution des réactifs en excès.

Procédé d'obtention d'hydrogène sulfuré. H. H. Wing, à Buffalo, N.-Y. — (Br. américain 690502, — 5 avril 1900. — 7 janvier 1902.)

Ce procédé consiste à faire passer des gaz et des liquides renfermant de l'acide sulfureux libre sur des carbonates de métaux alcalino-terreux, de façon à former des sulfites que l'on sépare, il se dégage en même temps de l'acide carbonique que l'on recueille. Les sulfites sont chauffés avec des réducteurs et transformés en sulfures qui, traités par l'acide carbonique, sont décomposés en carbonates alcalino-terreux et acide sulfhydrique qui se dégage.

Procédé de préparation de sulfite de magnésium. H. H. Wing, à Bufalo, N.-Y. — (Br. américain 690503. — 13 mai 1901. — 7 janvier 1902)

Ce procédé consiste à traiter par un mélange d'air et d'acide sulfureux un composé quelconque de magnésium susceptible d'être décomposé par l'acide sulfureux, il se forme dans ces conditions du sulfate de magnésium et du sulfite de magnésium insoluble que l'on sépare. A la solution de sulfate de magnésium on ajoute du chlorure de calcium, il se forme du chlorure de magnésium et du sulfite de chaux insoluble que l'on sépare. Par addition de dolomie calcinée à la solution de chlorure de magnésium, il se forme du chlorure de calcium et de l'hydrate de magnésium insoluble.

Composition pour l'obtention d'oxygène. G. F. Jaubert, à Paris. — (Br. américain 691058. — 3 juillet 1901. — 14 janvier 1902.)

On compresse fortement un mélange de chlorure de calcium sec et de peroxyde alcalin, du bioxyde de sodium par exemple ; on peut former des pastilles ou des cartouches.

Appareil pour l'électrolyse continue des chlorures alcalins. W. Gintl, à Aussegg-Autriche. — Br. américain 690365. — 10 octobre 1900. — 31 décembre 1901.)

Décomposition électrolytique de chlorures alcalins. W. Gintl, à Aussegg-Autriche. — (Br. américain 690141. — 17 novembre 1900. — 31 décembre 1901.)

Préparation d'aluns. Piedmont Chemical C°, à Portland Me. — (Br. américain 690257. — 16 mai. — 31 décembre 1901.)

A la solution de sel résiduaire de la fabrication de l'acide nitrique, on ajoute de la bauxite ou toute autre substance alumineuse, on chauffe, il se forme un alun de sodium qu'on peut transformer en alun de potassium par addition de chlorure de potassium ; de la liqueur-mère purifiée par la chaux on peut extraire du sulfate de sodium.

Procédé de traitement des phosphates naturels. L. Cheeseman, à Alexandria Va. — (Br. américain 690048. — 16 février. — 31 décembre 1901.)

Les phosphates naturels pulvérisés sont traités par l'eau et du bisulfate de soude, on fait passer dans le mélange un courant électrique, il se forme des phosphates mono ou bibasiques.

Procédé d'obtention de phosphates solubles. L. Cheeseman, à Alexandria Va. — (Br. américain 690049. — 6 juin. — 31 décembre 1901.)

Les phosphates naturels pulvérisés sont traités par l'eau et une quantité d'acide sulfurique juste suffisante pour transformer les carbonates et fluorures présents dans le mélange, on ajoute ensuite du sulfate acide de sodium et concentré.

Obtention de carbonate double de potassium et de magnésium. H. Precht, à Neustassfurt. — (Br. américain 689907. — 27 octobre 1900. — 31 décembre 1901.)

On fait passer un courant d'acide carbonique dans une solution de chlorure de potassium tenant en suspension du carbonate de magnésium à 3 molécules d'eau de cristallisation.

Procédé de préparation d'anhydride sulfurique. Badische Anilin und Soda Fabrik, à Ludwigshafen. — (Br. américain 690062. — 14 juillet 1898. — 31 décembre 1901)

Ce procédé consiste à faire passer des gaz renfermant de l'oxygène et de l'anhydride sulfureux, sur une surface de contact pendant que l'excès de chaleur est absorbé par un courant de fluide n'entrant pas dans la chambre de contact.

Procédé de préparation d'anhydride sulfurique. A. Clemm et W. Hasenbach, à Mannheim. — Br. américain 690133. — 5 mars 1900. — 31 décembre 1901.)

Sur les pyrites en train de se griller on fait passer de l'air sec, les gaz produits pendant cette opération sont envoyés, sans refroidissement préalable, sur de l'oxyde de fer, les gaz sont purifiés, il se produit de l'anhydride sulfurique que l'on absorbe, tandis que les gaz, après avoir été portés à une température convenablement, sont envoyés sur des substances de contact platinées pour être transformés en anhydride sulfurique.

Appareil pour la préparation de l'anhydride sulfurique. Badische Anilin und Soda Fabrik, à Ludwigshafen. — (Br. américain 692018. — 25 octobre 1899. — 28 janvier 1902.)

Le texte est accompagné d'un dessin sans lequel la description manquerait d'intérêt.

Appareil pour la production du fluor. M. Meslans, à Paris. — (Br. américain 692688. — 10 novembre 1900. — 4 février 1902.)

Cet appareil pour la production électrolytique du fluor est constitué par un vase dans lequel l'anode

est séparé de la cathode par une feuille de cuivre perforée au-dessous du niveau de l'électrolyte et reliée électriquement à l'anode.

Procédé de préparation d'hydrosulfites. Badische Anliin und Soda Fabrik, à Ludwigshafen — (Br. américain 892760. — 20 décembre 1899. — 4 février 1902.)

Ce procédé consiste à faire arriver dans une solution de bisulfite une quantité d'acide sulfureux égale à la moitié de l'acide contenu dans la solution de bisulfite, puis à réduire par le zinc en poudre et précipiter par la chaux.

Perfectionnement au procédé de préparation électrolytique des chlorites et perchlorates. P Lederlin, à Chedde. — (Br. américain 693035. — 19 juillet 1901. — 11 février 1902.)

A l'électrolyte renfermant des substances susceptibles d'être transformées en chlorates ou perchlorates, on ajoute de l'acide chromique que l'on maintient pendant l'électrolyse à l'état de bichromate.

Appareil pour la concentration de l'acide sulfurique. Adolphe Zanner, à Bruxelles. — (Br. américain 693635. — 26 octobre 1901. — 18 février 1902.)

Appareil pour la production électrolytique du chlore et de la soude caustique. G. M. Wilson, à Sault-Sainte-Marie, Canada. — (Br. américain 693678. — 20 septembre 1901. — 18 février 1902.)

Cet appareil est beaucoup trop compliqué pour qu'il soit possible d'en essayer la description sans le dessin.

Procédé de préparation d'un sel triple. Emile Courant, à Berlin. — (Br. américain 693378. — 15 août 1899. — 18 février 1902.)

Ce sel est une combinaison d'un cyanure alcalin avec un autre cyanure non alcalin et un sel dont le métal est le même que celui du cyanure alcalin.

Procédé de préparation du blanc de plomb. F. G. Corbett, à Prahran Australie. — (Br. américain 694138. — 9 juin 1900. — 25 février 1902.)

Ce procédé consiste à faire passer un courant d'acide carbonique dans un mélange d'acide acétique et d'aldéhyde, tenant en suspension de l'oxyde de plomb. Le brevet suivant donne la description de l'appareil dans lequel s'effectue cette opération.

Procédé de préparation de cyanures alcalins. British Cyanides Co, à Oldburg. — (Br. américain 688794. — 29 avril. — 10 décembre 1900.)

Ce procédé consiste à chauffer en présence d'hydrogène et à une température de 200 à 500° C. un sulfocyanure d'un autre métal que les métaux alcalins ou alcalino-terreux additionné d'une quantité de cuivre finement divisé, suffisante pour fixer tout le soufre du sulfocyanure ; il se dégage pendant le chauffage de l'acide cyanhydrique qu'on absorbe dans une solution d'alcali caustique.

Procédé de régénération des solutions de cyanure. Gold et Silver Extraction Co, à Denver Col. — (Br. américain 689017. — 12 février. — 17 décembre 1901.)

Les solutions de cyanure ayant servi à l'extraction des métaux précieux et dans lesquelles ces métaux ont été précipités par le zinc renfermant un cyanure double de zinc et de potassium, on peut rendre de nouveau utilisables ces solutions en les traitant par la soude caustique et la chaux, puis par un sulfure alcalin qui précipite le zinc à l'état de sulfure.

Procédé de régénération des solutions de cyanure. Gold et Silver Extraction Co, à Denver Color. — (Br. américain 689018. — 5 mars. — 17 décembre 1901.)

Les solutions de cyanures renfermant des sels doubles de cuivre de zinc et d'alcalis sont tout d'abord électrolysées en se servant d'anodes en zinc et de cathodes en cuivre, puis traitées comme il est dit dans le précédent brevet.

Procédé de préparation des cyanures. — Deutsche Gold und Silber Scheide Anstalt, à Francfort s/M. — (Br. américain 586949. — 15 mars 1901. — 19 novembre 1901.)

Ce procédé consiste à chauffer à une température variable de 350 à 600° C. un mélange constitué par un métal alcalin, de l'ammoniaque et une substance carbonée liquide, solide ou gazeuse, il y a dans ces conditions formation de cyanamide qui, chauffée avec une nouvelle quantité de carbone à une température de 750 à 800° C., donne lieu à la formation de cyanure.

Procédé de préparation de cyanamides. Deusche Gold und Silber Scheide Anstalt, à Francfort-s/M. — (Br. américain 586950. — 15 mars. — 19 novembre 1901.)

Ce procédé a pour base la réaction suivante :

$$2\,NaAzH^2 + C = Na^2Az^2C + 4\,H.$$

Les substances sont chauffées à une température de 350 à 600° C.

Procédé de récupération des cyanures alcalins. Gold and Silver Extraction Co. à Denver Color. — (Br. américain 687258. — 12 février. — 26 novembre 1901.)

Les solutions faibles de cyanures alcalins ainsi que les solutions de cyanures ayant servi à l'extraction des métaux précieux de leurs minerais, sont additionnées d'un sel soluble de zinc ; il y a formation d'un précipité de cyanure de zinc, on le sépare et le traite par la soude caustique et la chaux, puis par une addition de sulfure alcalin en forme un sulfure de zinc insoluble qu'on sépare facilement de la solution qui renferme les cyanures alcalins.

Procédé de préparation des cyanures alcalins. British Cyanides Co, à Oldburg. — (Br. américain 688794. — 29 avril. — 10 décembre 1901.)

On chauffe entre 200 et 600° C un ferrocyanure ferrique en présence d'hydrogène, il se dégage de l'acide cyanhydrique qu'on absorbe dans un alcali caustique.

Obtention d'acétone. J. L. Harolickzek, à Liverpool. — (Br. américain 690724. — 21 février 1899. — 7 janvier 1902.)

Le bois à distiller est préalablement plongé dans un lait de chaux. La distillation s'effectue ensuite en un vase clos chauffé antérieurement.

CÉRAMIQUE. — VERRES

Procédé pour la production de verres marbrés. Franz Walz, à Klostergrab, Bohême. — (Br. allemand 125889, du 30 août 1900.)

Sur les verres colorés au moyen de composés d'argent, on répand des métaux ou composés métalliques réducteurs et on recouvre le tout d'un fondant transparent. Les métaux réducteurs pénètrent dans la masse de verre et y réduisent les composés d'argent, ce qui a pour résultat de donner aux objets un aspect marbré.

Procédé de préparation de matières colorantes pour verres, émaux, etc. Ludwig Ziegenbruch, à Darmstadt. — (Br. américain 686695. — 1er juin 1900. — 19 novembre 1901.)

On obtient ces substances colorantes en ajoutant de l'acide borique ou un de ses éthers à une solution de résinates des métaux précieux tel que l'or dans une huile éthérée.

TANNERIE

Procédé de traitement des peaux, etc. F. Valentiner, à Leipzig-Plagwitz. — (Br. américain 682825. — 27 novembre 1900. — 17 septembre 1901.)

Ce procédé consiste à traiter les peaux par une solution d'un dérivé fluoré de l'oxyde de chrome.

Procédé de tannage. H. Carmichael, à Malden Mass. — (Br. américain 688294. — 14 décembre 1896. — 10 décembre 1901.)

Les peaux sont d'abord soumises à l'action de l'acide chromique ou d'un de ses dérivés, puis ensuite à l'action d'une solution de chlorure de chrome, en ayant soin d'éviter que le chlorure de chrome en contact avec la peau ne soit contaminé par l'acide chromique qui diffuse de la peau. L'auteur emploie à cet effet du zinc métallique rendu électropositif (?)

CHAUX. — CIMENTS. — MATÉRIAUX DE CONSTRUCTION

Procédé pour donner à la chaux blanche la propriété de durcir dans l'eau. C. Cramer, à Berlin. — (Br. allemand 126525, du 19 mai 1900 ; addition au br. 118856, du 15 novembre 1898.)

La chaux en morceaux est traitée en vase clos par une quantité d'eau insuffisante pour sa complète hydratation. Le produit granulé obtenu est moulu.

Procédé de production de masses ressemblant à de l'asphalte. George Frédérick Culmer, à Chicago. — (Br. allemand 125734, du 9 juin 1899.)

Cette masse, qui sert principalement à couper l'asphalte naturelle, se prépare en traitant les résidus de la fabrication de pétrole par un courant d'air soutenu à une température dépassant 100°.

Procédé de préparation d'un mortier hydraulique. Otto Berkhoff, à Charlottenburg. — (Br. allemand 125803, du 21 janvier 1899.)

Ce mortier hydraulique est préparé en ajoutant des quantités plus ou moins grandes de gypse à un mélange défini d'oxyde de calcium et de chaux hydratée.

Procédé de production d'un mortier isolant. Hans Christen, à Rostock. — (Br. allemand 125891, du 24 novembre 1900.)

A un mortier de goudron et de sable, on ajoute un mélange d'amiante et de terre d'infusoire.

Procédé de fabrication de plaques de gypse. Maximilian Storp, à Hambourg. — (Br. allemand 126141, du 7 avril 1901.)

Le gypse est additionné du cinquième de son poids de chlorure de magnésium, le mélange est malaxé avec un peu d'eau et formé en plaques.

Procédé de production d'un ciment de magnésie. Ludwig Preussner, à Schöneberg, près Berlin. — (Br. allemand 126178, du 18 juillet 1900.)

L'acide sulfurique contenu dans les matériaux est éliminé au moyen de baryte caustique ou de witherite.

ECLAIRAGE

Procédé de purification des huiles. The Globe Trading Co, à Londres. — (B. américain 692283. — 2 novembre 1898. — 4 février 1902.)

Les huiles rances sont chauffées à 50° C. environ et additionnées de poudre de charbon et de craie ; on agite d'abord, puis laisse déposer les impuretés tout en maintenant la température à 50°, on décante et on aère en présence d'alcool méthylique.

Procédé de désulfuration des huiles de pétrole. T. F. Colin, à Elizabeth, N.-J. — (Br. américain 685907. — 5 janvier 1899. — 5 novembre 1901.)

Le produit de la distillation des huiles de pétrole de l'Ohio est traité par l'acide sulfurique de l'oxyde de cuivre, on sépare la boue, lave à l'eau pour dissoudre les acides sulfoniques et achève ensuite le lavage au moyen d'une solution alcaline.

CELLULOSE. — PAPIERS

Procédé pour produire des papiers imperméables, des cartonnages isolateurs, etc., avec emploi de poix de stéarine, de résine, d'huile de lin ou d'huile de paraffine. — August-Wilhelm Andernach, à Benol-s/R. — (Br. allemand 122893, du 5 mai 1899.)

Les cartonnages sont imbibés d'un mélange de 50 parties d'huile de paraffine, de 30 parties de résine et de 50 parties de poix de stéarine provenant de la distillation des acides gras ; pour imperméabiliser les papiers, on les traite par un mélange de 24 parties d'huile de lin, de 1 partie de paraffine, de 40 parties de résine et de 25 parties de poix de stéarine. Les papiers peuvent être peints en couleurs vives.

Procédé de fabrication de pâte à papier. Théodore C. X., Alphonse Berget, à Paris. — (Br. allemand 124919, du 21 août 1900.)

Les matières végétales appropriées sont transformées en une bouillie, qui est traitée par 4 % de lait de chaux, d'acide chlorhydrique étendu, ou d'eau de mer. Sa masse obtenue est soumise à l'action d'un courant alternatif de 40 volts pendant huit heures environ. Au bout de ce temps, la masse est abandonnée à elle-même pendant deux jours.

Procédé pour transformer la cellulose en dextrose. Dr A. Classen, à Aix-la-Chapelle. — (Br. allemand 129911, du 9 mars 1901. — Addition au brevet 121869, du 17 octobre 1900.)

Après avoir soumis la cellulose finement divisée (sciure de bois, etc.) à l'action de l'anhydride sulfurique, on chauffe en vase clos à la température de 125 à 135° et on épuise ensuite la masse obtenue.

Procédé pour la préservation du bois. O. Chanute, à Chicago. — (Br. américain 688932. — 3 décembre 1900. — 17 décembre 1901.)

Le bois est traité successivement et sous pression par du chlorure de zinc, du tannin et de la gélatine.

ALCOOLS. — PRODUITS DE FERMENTATION. — FERMENTS

Amélioration de la levure par refermentation. Engelbert Sprongel, à Vienne. — (Br. allemand 125386, du 22 janvier 1901.)

On fait fermenter la levure dans un moût mixte préparé au moyen d'un moût concentré non fermenté, marquant 20° Bé et contenant de l'acide lactique (20 centimètres cubes de moût doivent exiger 3,6 à 3 centimètres cubes de soude normale) et d'un moût fermenté contenant également de l'acide lactique.

Procédé pour préparation de la levure au moyen d'acide lactique et d'acides volatils de la série grasse, sans acidifier le moût par l'intervention de champignons. Verein der Spiritus Fabrikaten in Deutschland, à Berlin. — (Br. allemand 127355, du 16 février 1900.)

La levure est additionnée d'acide lactique et d'acides gras volatils dont la proportion ne doit pas excéder 5 % de l'acide lactique ajouté.

De cette manière, la levure est mieux protégée contre l'infection que lorsqu'elle est traitée par l'acide lactique seul.

Procédé et dispositifs pour accélérer la fermentation secondaire de la bière. Aurel Hempel, à Berlin. — (Br. allemand 126313, du 31 mars 1900.)

La fermentation secondaire est opérée en vase clos, dans lequel on laisse s'accumuler l'acide carbonique pour avoir une pression déterminée. Dès que la pression a atteint le degré voulu, une valve fonctionnant automatiquement laisse sortir l'excès d'acide carbonique et se referme de nouveau pour laisser s'accumuler le gaz carbonique. En s'échappant, celui-ci entraîne l'air qui empêche, paraît-il, l'acide carbonique de se combiner à la bière et lui donner la saveur fraîche que l'on sait.

PRODUITS ALIMENTAIRES

Procédé pour la production de café exempt de caféine au moyen de fève de café. Dr Hermann Nicolai, à Berlin. — (Br. allemand 124875, du 20 janvier 1900.)

Les fèves brutes moulues sont placées sur un tamis dans une marmite de Papin, et la marmite est chauffée jusqu'à ce que l'air soit déplacé par la vapeur. Si l'on ferme la valve et qu'on refroidisse brusquement la marmite, il se fait à l'intérieur le vide qui fait éclater le tissu cellulaire des fèves.

Procédé pour obtenir au moyen de lait de vache un produit qui se rapproche du lait maternel par sa teneur en graisse et en caséine. (Anna Sidoli Maffei, à Ferrara, Italie. — (Br. allemand 122191, du 25 octobre 1899.)

Il s'agit d'un flacon portant deux graduations et qui permet de calculer combien il faut ajouter d'eau à un lait de vache donné pour qu'il ait à peu près la même teneur en graisse et caséine que le lait maternel.

Procédé pour détruire la saveur que le lait et la crème acquièrent par la cuisson. Friedrich Eichstadt, à Gothembourg, Suède. — (Br. allemand 123585, du 8 novembre 1899.)

Après avoir été chauffé, il est traité par du charbon finement granulé, mais exempt de poussière, et, après repos, soumis à l'action de l'appareil centrifuge.

Procédé de préparation de caséine phosphatée. J. A. Just, à Syracuse, N.-Y. — (Br. américain 692454. — 30 septembre 1901. — 4 février 1902.)

A une solution aqueuse d'acide phosphorique on ajoute peu à peu la quantité nécessaire de caséine, puis on évapore à siccité.

Procédé pour produire des margarines qui lors de la cuisson dégagent l'arome particulier du beurre naturel cuit. Julius Sparinz, à Breslau. — (Br. allemand 127376, du 20 juillet 1900.)
On ajoute à la margarine de la cholestérine ou un éther de cet alcool.

Procédé d'obtention d'albumine du sang. Max Dietrich et A. Langer, à Berlin. — Br. américain 688604. — 6 novembre 1900. — 10 décembre 1901.)
A 100 kilogrammes de sang défibriné, on ajoute 4 ou 5 kilogrammes d'un lait de chaux renfermant 40 ou 50 % de chaux hydratée, on sèche la masse coagulée qui se forme, on la pulvérise et lave à l'eau pour éliminer toutes les parties solubles, puis sèche de nouveau.

Procédé de préparation de caséine. M. Kiegel, à Berlin. — (Br. américain 689023. — 31 décembre 1901. — 16 février 1901.)
Le lait est coagulé par addition d'acide éthylsulfonique.

Combinaison des enzymes du pancréas avec des métaux lourds. Chemische Fabrik-Rhenania, à Aix-la-Chapelle. — Br. américain 689149. — 27 mai. — 17 décembre 1901.)
La pancréatine est extraite par l'eau, à la solution on ajoute le sel d'un métal lourd et on lave le précipité formé. On obtient ainsi des poudres colorées en jaune ou en brun.

EXPLOSIFS

Nouvel explosif. Rendrock Powder Co, à New-York. — (Br. américain 683929. — 17 décembre 1900. — 8 octobre 1901.)
Cet explosif est constitué par un mélange de : 58 % de chlorate de potasse, 25 % de poussière de marbre et 17 % de nitrobenzol.

Poudre à canon. F. W. Jonee, à Barwick. — (Br. américain 692142 et 692143. — 27 novembre 1899. — 28 janvier 1902.)
Cette poudre est gélatinisée, tous les grains sont recouverts d'une couche d'un hydrocarbure solide, tel que la cérésine, et roulés ensuite dans du graphite pulvérisé.
Au lieu d'un hydrocarbure, on peut aussi employer un dérivé nitré tel que le dinitrotoluène; par un chauffage et une agitation convenable, on amène le carbure ou le dérivé nitré à recouvrir parfaitement chaque grain de poudre.

Nitrocellulose. D. Bachrach, à Baltimore. — (Br. américain 692102. — 4 avril 1901. — 28 janvier 1902.)
La nitrocellulose et les corps similaires peuvent être protégés contre les actions chimiques extérieures par une addition de graphite et de bitume.

Nouvelle poudre. P. C Styre, à Seymour-Iowa. — (Br. américain 691919. — 26 novembre 1900. — 28 janvier 1902.)
Cette poudre est formée de prussiate de potassium, chlorate de potassium, farine et sciure de bois.

Composition pyrotechnique. Antonio Del Grande, Pétersbourg Va. — (15 novembre 1901. — 4 février 1902.)
Cette composition est le résultat du mélange de 20 parties d'acide picrique, 70 parties de salpêtre, 5 parties de carbonate de magnésie, 5 parties de colle dissoute, 3 parties de cuivre arsénié et 4 parties de poudre ordinaire avec une quantité d'eau bouillante suffisante pour former une masse pâteuse. On dessèche ensuite.

AMIDON. — SUCRE. — GOMMES

Procédé et appareil pour extraire le jus des betteraves, de la canne à sucre, etc., par diffusion. Arthur Baermann, à Berlin. — (Br. allemand 122671, du 31 mai 1899.)
Les plantes broyées ou les cosses passent, après diffusion partielle, dans un moulin où elles sont réduites en pulpe, dont on extrait le jus au moyen de filtres-presses. L'appareil imaginé par l'inventeur a pour but de faire circuler le liquide de diffusion sur des cosses fraîches amenées dans l'appareil
Pour éliminer la graisse, le produit obtenu est bouilli à plusieurs reprises avec l'eau additionnée éventuellement d'ammoniaque. Après refroidissement, la graisse est séparée au moyen d'un entonnoir à robinet et traitée par l'ammoniaque et épuisée par l'eau chaude pour extraire la caféine. Le produit dégraissé est ensuite mélangé avec la graisse traitée comme il vient d'être décrit et le tout est séché.

Procédé et appareil pour extraire le jus des betteraves, de la canne à sucre, etc., par diffusion. Arthur Baermann, à Berlin. — (Br. allemand 122881, du 14 septembre 1899. – Addition au brevet 122671, du 31 mai 1899.)
Modification apportée à l'arrangement de l'appareil.

Procédé de purification de jus sucré au moyen de fluorure de fer. G. Junius et H. Gouthières, à Paris. — (Br. allemand 126616, du 8 février 1901.)
Le jus brut qui sort des diffuseurs à la température de 40° est traité par une solution concentrée de fluorures de fer, ce qui a pour résultat de précipiter les matières albuminoïdes du jus. Le liquide est ensuite additionné d'une petite quantité de lait de chaux et chauffé à la température de 70 à 80°.
L'acide fluorhydrique et l'oxyfluorure de fer formés, sont ainsi transformés en fluorure de calcium et hydrate ferrique. La petite quantité de fer qui reste en solution est éliminée au moyen d'acide phosphorique ou de phosphates alcalino-terreux acides.

CORPS GRAS. — SAVONS

Procédé pour rendre siccatives les huiles non siccatives. Elmer Ambrose Sperry, à Cleveland. — (Br. allemand 125139, du 2 avril 1901.)

Les huiles non siccatives sont traitées en présence de noir de platine par des gaz ozonisés.

Procédé pour le traitement des corps gras en vue de la transformation de l'acide oléique en acides gras solides. Paul Magnier, Pierre-Armand Brangier et Charles Tissier, à Paris. — (Br. allemand 126446, du 3 octobre 1899.)

Les corps gras liquides sont d'abord traités par l'acide sulfurique à froid, comme à l'ordinaire. Le produit intermédiaire formé est repris par l'eau et soumis à l'action combinée de la pression, de la chaleur et d'un courant électrique.

Procédé pour la désacidification et la clarification des corps gras. Wilhelm Jussen, à Bandenheim-s/R — (Br. allemand 125993, du 9 novembre 1900.)

Ce procédé a pour but d'empêcher la saponification des corps gras lors du traitement par le lait de chaux, en vue de clarification.

L'inventeur a constaté que même à 100°, les corps gras neutres ne sont pas saponifiés lorsqu'on y introduit le lait de chaux à l'état finement divisé, tandis que les acides gras libres sont saponifiés instantanément. Pour réaliser son invention, il se sert d'un pulvérisateur à vapeur.

CIRES. — CAOUTCHOUC. — VERNIS. — CELLULOIDE

Procédé pour rendre inodore le caoutchouc dévulcanisé. Dr E. Th. Brimer, à Munich. — (Br. allemand 125312, du 31 décembre 1899.)

Le caoutchouc régénéré par dissolution dans l'huile de goudron de houille et précipitation, est traité par des hypochlorites ou des hypobromites en solution.

Procédé pour obtenir des succédanés du caoutchouc et du gutta-percha. Dr August Fœlsing, à Charlottenburg. — (Br. allemand 125314, du 12 septembre 1900.)

Différentes huiles additionnées de petites quantités d'acide sont soumises à l'oxydation électrolytique par un courant de faible tension et de haute intensité jusqu'à complète solidification.

Procédé de fabrication de masses semblables au celluloïde. The Britisch Xylonite Co, à Brantham et Hale End, Angleterre. — (Br. allemand 125315, du 31 octobre 1900.)

Le camphre employé dans la fabrication du celluloïde est remplacé entièrement ou en partie par les acétodichlorhydrines, les diacétochlorhydrines et les monoacétochlorhydrines.

Procédé pour la production d'une masse simulant le caoutchouc. Dame Rosa Paulitschky et Floris Wüste, à Vienne. — (Br. allemand 12316, du 6 novembre 1900.)

Dans une solution de caoutchouc dans l'huile de lin, on introduit des débris de cuir, du liège imbibé d'une solution de caoutchouc, des morceaux de caoutchouc et de l'amiante, on donne à la masse la forme voulue et on vulcanise.

Procédé pour la production de masses plastiques. Joseph Mensick, à Deutschbrod. — (Br. allemand 125995, du 7 février 1900; addition au brevet 123815, du 12 novembre 1899.)

Les masses obtenues par le procédé décrit dans le brevet principal sont imperméabilisées au moyen d'une solution de savon et d'une solution de sulfate ou d'acétate d'aluminium.

Procédé de préparation de la viscose. Cellulose Produits Co, à Wilmington Del. — (Br. américain 689336. — 26 avril 1901. — 17 décembre 1901.)

L'alcali cellulose est traité par l'essence de térébenthine et le sulfure de carbone.

Traitement de la viscose. Cellulose Produits Co, à Wilmington Del. — (Br. américain 689337. — 26 avril — 17 décembre 1901.)

La viscose ou sa solution est traitée par le silicate de sodium.

Caséine adhésive et procédé de préparation. J. A. Just, à Syracuse, N.-Y. — (Br. américain 692450. — 17 avril 1901. — 4 février 1902.)

Cette caséine est obtenue en combinant la caséine avec un sel alcalin de l'acide tannique et ajoutant de l'eau.

Procédé pour la production d'un succédané du caoutchouc. Carl Adolph Resen Steenstrup, à Copenhague. — (Br. allemand 126969, du 3 octobre 1900.)

On fait dissoudre des déchets de caoutchouc dans des huiles siccatives et on chauffe fortement la solution en y faisant passer un courant d'air.

Procédé pour la production de masses ressemblant au celluloïde. Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning, à Höchst-s/M. — (Br. allemand 127816, du 30 juin 1900.)

Dans la fabrication du celluloïde, le camphre peut être remplacé entièrement ou en partie par des éthers alkoylés ou alphylés de l'acide phtalique.

Procédé de préparation de masses cornées au moyen de caséine. Adolf Spitteler, à Prien et Wilhelm Kirsche, à Hanovre. — (Br. allemand 127942 du 7 août 1897.)

Des solutions de caséine solubles sont traitées par des acides ou des sels, pour rendre la caséine soluble et le produit obtenu est soumis à l'action de l'aldéhyde formique.

Procédé pour obtenir des objets creux et des tubes en celluloïde. Vereinigte Gelatine, — Gelatoidfolien und Flitterfabriken S. G., à Hanau. — (Br. allemand 125311, du 27 février ; addition au brevet 122068, du 9 février 1900.)

Le procédé décrit dans le brevet principal consiste à enduire des bandes de caoutchouc de solution de gélatine et à retirer les bandes après dessiccation. Le même procédé est maintenant étendu au celluloïde.

Procédé pour obtenir des résines contenant du soufre. Chemische Fabrik Gross-Weissandt, à Anhalt. — (Br. allemand 126966, du 1er janvier 1901.)

On fait agir du chlorure de soufre sur la colophane.

Préparation d'un succédané du caoutchouc. M. Sherwin et H. M. Mathiesen, à Cambridge Mass (Br. américain 688350. — 14 janvier. — 10 décembre 1901.)

Les huiles grasses sont soumises à l'action du soufre ou du chlorure de soufre, puis additionnées d'une matière colorante et enfin de chlorure de soufre dilué.

ESSENCES. — PARFUMS

Procédé pour la préparation de la β-ionone Haarmann et Reimer, à Holzminden. — (Br. allemand 126959, du 31 mars 1898.)

L'acide cyclocitralidèneacétacétique (acide iononecarbonique), obtenu par inversion de l'éther citralidèneacétacétique aliphatique et saponification du produit d'inversion, perd de l'acide carbonique à une température située au-dessus de son point de fusion et se transforme en β-ionone.

Il convient d'opérer dans un courant d'acide carbonique et de séparer le parfum formé par distillation dans le vide.

Procédé pour la production d'acétylionone. Haarmann et Reimer, à Holzminden. — (Br. allemand 126960, du 30 mai 1899 ; addition au brevet 75062, du 8 septembre 1893.)

Comme tous les autres composés de la série du citral, l'acétylpseudoionone (citralidèneacétylacétone) peut être transformée, par l'action de l'acide sulfurique concentré ou peu étendu, en une cétone isomère. L'acétylionone ainsi obtenue diffère de l'acétylpseudoionone par son point d'ébullition moins élevé et sa densité plus élevée. Sous l'action des alcalis, elle se dédouble en acide acétique et ionone.

L'acétylpseudoionone, qui sert de matière première, peut être obtenue en condensant le citral avec l'acétylacétone.

Procédé pour la production d'homologues de l'ionone. Haarmann et Reimer, à Holzminden. — (Br. allemand 127424, du 29 janvier 1901 ; addition au brevet 73089, du 25 avril 1893.)

Par condensation du citral avec des acétones homologues, on peut obtenir des homologues de l'ionone. Jusqu'à présent, on a employé comme agents de condensation les alcalis. La nouvelle invention consiste à opérer la condensation à froid par les acides concentrés (acides sulfurique, phosphorique, etc.) et simplifie considérablement le procédé. De plus, par l'action des acides concentrés, on arrive à obtenir des produits uniformes appartenant à la série α ou à la série β, et non des mélanges. L'acide sulfurique fournit, dans ces conditions, des ionones homologues appartenant à la série α, tandis que l'acide formique et l'acide phosphorique fournissent des dérivés β.

Procédé pour la production d'éther cyclocitralidènacétacétique (éther β-iononecarbonique) et d'acide β-iononecarbonique. Haarmann et Reimer, à Holzminden. — (Br. allemand 124228, du 31 mars 1893 ; addition au brevet 75062, du 8 septembre 1893.)

L'éther citralidènacétacétique aliphatique se transforme par l'action de l'acide sulfurique concentré ou peu étendu en son isomère cyclique, qui possède une densité plus élevée et un point de fusion situé plus bas. Par la saponification de cet éther cyclique, l'on obtient l'acide β-iononecarbonique.

Chauffée à une température située au-dessus de son point de fusion, l'acide β-iononecarbonique se transforme en β-ionone.

Procédé pour produire de l'aldéhyde benzoïque au moyen de benzine. Küchler und Buff mit beschrankter Hoftung, à Elberfeld. — (Br. allemand 126421, du 14 décembre 1899.)

On peut transformer la benzine en aldéhyde benzoïque en la traitant par l'oxyde de carbone et l'acide chlorhydrique ou bromhydrique en présence de bromure ou d'iodure cuivreux et d'iodure ou de bromure d'aluminium. Le rendement peut atteindre 90 % de la théorie.

Procédé de fabrication d'essence de rose artificielle. Schimmel et Cie, à Leipzick. — (Br. allemand 126736, du 19 juillet 1900.)

Pour donner à l'essence de rose artificielle un arome se rapprochant de celui de l'essence de rose naturelle, on ajoute au mélange connu de géraniol, de citronellol, d'alcool phényléthylique et de citral, les aldéhydes de la série du méthane renfermant 7 à 10 atomes de carbone et du linalool.

Procédé pour la préparation synthétique de parfums de fleurs avec emploi d'éther méthylique de l'acide anthranilique. Schimmel et Cie, à Leipzick. — (Br. allemand 125308, du 26 juillet 1900.)

Pour préparer des parfums de fleurs artificiels, on ajoute de l'éther méthylique, de l'acide anthranilique à divers mélanges d'essences ou aux parfums dissous dans un dissolvant convenable.

Procédé de fabrication d'alcools bivalents cycliques. FARBWERKE VORM. MEISTER, LUCIUS et BRÜNING, à Höchst s/M. — (Br. allemand 123909, du 22 mai 1900.)

Les cétones oxyméthyléniques du type se transforme sous l'action des agents réducteurs en alcools bivalents cycliques (terpénylglycoles) répondant à la formule générale :

```
        V                                                        V
        C                                                        C
        |                                                        |
>C —/‾‾\— C = CH OH                                  >C —/‾‾\— CH. CH². OH
>C —\__/— CO                                         >C —\__/— CH. OH
        |                                                        |
        C                                                        C
        Λ                                                        Λ
```

C'est ainsi, par exemple, que le camphre oxyméthylénique fournit par réduction le camphylglycol :

Les terpénylglycols sont des composés inodores et bien cristallisés qui serviraient de matière première dans la production de parfums.

```
                CH
                 |
H²C —                 — CH. CH². OH
        H³C. C. CH³
H²C —                 — CH. OH
                 |
                 C
                 |
                CH³
```

COMBUSTIBLES. — ÉCLAIRAGE. — ALLUMETTES

Procédé de fabrication de cartouches de carbure de calcium. CLEMENS WIEHNER, à Leipsick et Max KANDLER, à Brunswick. — (Br. allemand 126330, du 3 mars 1900.)

Le carbure concassé est traité par un sirop de glucose. Il y a dégagement d'acétylène et le carbure s'échauffe tellement que le sucre est caramélisé. Après avoir été comprimées, les cartouches sont trempées dans de la graisse dissoute dans un dissolvant volatil.

Procédé pour fabriquer des allumettes sans tête. Paul BERGSOE, à Copenhague. — (Br. allemand 126807, du 23 octobre 1900.)

Les allumettes imprégnées de chlorates sont plongées dans une solution alcaline d'hyposulfite de plomb.

Procédé pour la production de corps à incandescence au moyen d'amiante. SIEGMUND SAUBERMANN, à Vienne. — (Br. allemand 125998, du 26 septembre 1899.)

L'amiante divisé en fibres fines est tissé avec des fibres d'origine animale ou végétale.

BREVETS DIVERS

Composition désinfectante. W. MARTIN, à Chicago. — (Br. américain 690867. — 25 mars 1901. — 7 janvier 1902.)

Cette composition est constituée par un mélange de soufre et d'oxyde noir de manganèse.

Baking Powder. J. A. JUST, à Syracuse N.-Y. — (Br. américain 692451. — 17 mai 1901. — 4 février 1902.)

Cette poudre destinée à remplacer la levure dans la pâte de pain renferme de la caséine, du phosphate acide de chaux et un carbonate.

Baking Powder. J. A. JUST, à Syracuse N.-Y. — (Br. américain 692452. — 10 juin 1901. — 4 février 1902.)

Cette poudre est formée d'environ 24 parties d'acide phosphorique et 76 parties environ de caséine qu'on ajoute à un mélange de farine et d'un carbonate.

Baking Powder. J. A. JUST, à Syracuse N.-Y. — (Br. américain 692453. — 5 juillet 1901. — 4 février 1902.)

Cette poudre est constituée par un mélange d'une substance acide, d'un carbonate alcalin et de caséine exempte de sucre de lait.

Le Propriétaire-Gérant : Dr G. QUESNEVILLE.

SAINT-AMAND (CHER). — IMPRIMERIE SCIENTIFIQUE ET LITTÉRAIRE, BUSSIÈRE.

BREVETS PRIS A PARIS

Analysés par M. Thabuis.

METAUX. — FER ET ACIER. — ÉLECTRO-MÉTALLURGIE

Procédé électro-métallurgique pour la production du fer, du manganèse et de leurs alliages, par Simon, rep. par Josse. — (Br. 305713. — 24 novembre 1900. — 25 février 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à préparer du manganèse ou du ferro-manganèse, en traitant, par voie électrolytique, du bioxyde ou de l'oxyde salin de manganèse, avec de l'oxyde de fer dissous, dans un électrolyte composé de fluorure de calcium additionné ou non d'autres fluorures plus fusibles.

Procédé de fabrication des aciers au moyen des carbures alcalino-terreux, et notamment du carbure de calcium, par Bullier et la Société des carbures métalliques, rep. par Chassevent. — (Br. 305862. — 30 novembre 1900. — 1er mars 1901.)

Objet du brevet. — Introduction dans les bains de fer fondu de carbure de calcium en même temps que d'un réactif (sel halogène ou acide) provoquant la décomposition du carbure employé (???)

Procédé de fabrication d'acier en four ouvert, par Smith Bedford et Société the Durham Steel et Iron C°, rep. par Matray. — (Br. 307430. — 24 janvier 1901. — 3 avril 1901.)

Objet du brevet. — Procédé nouveau pour la production de l'acier consistant dans l'emploi d'un type ordinaire de four à foyer ouvert approprié à cet usage par l'adjonction d'une ou plusieurs vannes, divisant le foyer en un ou plusieurs compartiments, jusqu'à la hauteur désirée au-dessus de laquelle ces compartiments débouchent dans un grand bain qui est commun à eux tous, de sorte qu'une charge d'acier peut être retirée d'un ou de plusieurs compartiments de temps en temps pendant qu'un bain d'acier est laissé dans un ou plusieurs des autres compartiments pour rester sur le fond du four après la coulée.

Procédé pour la fabrication de fonte pouvant être durcie par échauffement et refroidissement dans l'eau pure, par Hartwing, Schreiler et Weidl, rep. par Duvinage. — (Br. 307750. — 5 janvier 1901. — 8 mai 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à ajouter à la fonte grise ordinaire un pourcentage approprié d'acide silicique, de ferro-manganèse, de carbone et d'oxygène.

Procédé électrolytique pour décaper électrolytiquement des fers, fontes et aciers, par Marino, à Bruxelles, rep. par Assi et Genès. — (Br. 307931. — 7 février 1901. — 13 mai 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à décaper le fer et l'acier au moyen d'un bain constitué par de l'eau, des acides sulfurique, chlorhydrique et fluorhydrique, de la potasse, de la soude, à travers lequel on fait passer un courant électrique.

Description. — Voici la composition de cet électrolyte pour décapage, composition qui, du reste, peut varier. Eau : 1 000 parties ; acide chlorhydrique : 100 ; acide sulfurique : 5 ; acide fluorhydrique : 5 ; soude ou potasse : 15. On met cette solution dans un bac garni intérieurement de plomb, les objets à décaper étant placés à la cathode, tandis que l'anode peut être formée de platine, de plomb et de charbon.

Perfectionnements dans la production directe du fer et de l'acier, par Twynam, rep. par Lombard, Bonneville. — (Br. 307947. — 7 février 1901. — 13 mai 1901.)

Objet du brevet. — Procédé ayant pour but d'effectuer la réduction des minerais et oxydes de fer en métal, et consistant à effectuer cette réduction directe en mélangeant les minerais ou oxydes avec une matière carbonée et à soumettre la masse à une température convenable dans un four à bascule, à foyer ouvert, doublé d'une matière basique, ou autre four convenable, en présence d'un bain de métal et de scories fondues partiellement ; de ce bain de métal, la masse est soutirée par intermittence pour une autre purification dans un second four.

Nouveau système de plaques de blindage, par Serve, rep. par Litzelmann et Tailfer. — (Br. 308116. — 13 février 1901. — 20 mai 1901.)

Objet du brevet. — Procédé ayant pour objet la fabrication d'un système de blindage, consistant en deux, trois ou un plus grand nombre de surfaces durcies en employant plusieurs plaques fixées les unes sur les autres et rendues solidaires entre elles.

Procédé de fabrication de ferro-alliages au moyen de scories métallurgiques, par Gin, rep. par Josse. — (Br. 309100. — 18 mars 1901. — 20 juin 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à préparer des alliages de fer et de silicium avec des scories et des rebuts de traitements sidérurgiques.

Description. — *Exemple :* Avec une scorie composée : de silice : 50,42 ; oxyde de fer : 34,10 ; oxyde de manganèse : 9,92 ; alumine : 2,26 ; chaux : 3,30. On chauffe au four électrique avec du charbon, en employant une force électromotrice de 25 à 30 ou 60 volts.

Perfectionnements aux matières ou mélanges pour moules et noyaux de fonderie, par Denke, à Gleiswitz (Silésie) et Brinkmann, à Zabrze (Silésie), rep. par Holcroft. — (Br. 309133. — 29 mars 1901. — 20 juin 1901.)

Objet du brevet. — Emploi comme liant pour la fabrication des moules, de déchets de lavage de la laine ou des draps.

Perfectionnements apportés dans la fabrication et dans la composition et à l'acier, par Fattelay, rep. par Thirion. — (Br. 309678. — 4 avril 1901. — 6 juillet 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à fabriquer un acier dur et résistant au frottement par l'adjonction de métaux et de métalloïdes les plus réfractaires à la fusion et les moins bons conducteurs de la chaleur.

Description. — *Exemple :* 1° Fer : 74,400 ; tungstène : 15 ; chrome : 8 ; titane : 2 ; carbone de graphite : 1 ; carbone : 0,600 ; 2° acier pour remplacer le diamant dans l'usure des matières dures : carbone : 1 %; platine : 25 %; fer : 74 %.

Procédé pour la fabrication de l'acier dans les fours Martin, par Goldschmidt, rep. par Brandon. (Br. 309993. — 16 avril 1901. — 20 juillet 1901.)

Objet du brevet. — Emploi du gaz d'eau sans chauffage préalable appréciable des matières combustibles, tandis que les gaz sortant du four Martin ne sont plus employés qu'au chauffage préalable du fer à fondre. On arrive à ce résultat par l'emploi de deux fours Martin construits l'un à côté de l'autre, de telle sorte que la flamme sortant de l'un puisse pénétrer dans l'autre par une ouverture appropriée.

Perfectionnements à la fabrication du fer forgé, par Wassell, à Pittsbourg (E.-U. d'Amérique), rep. par Gudmann. — (Br. 311113. — 24 avril 1901. — 3 septembre 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à soumettre du fer ou fer fondu liquide à l'action de courants d'air, jusqu'à ce que le métal perde en partie sa fluidité et forme une masse pâteuse ; à enlever les impuretés de la surface de la masse ; à charger ensuite la surface de cette masse d'oxyde de fer, à chauffer suffisamment pour fondre l'oxyde ; à agiter ou brasser finalement la masse pâteuse et la couche d'oxyde fondu qui la recouvre, de façon à mélanger l'oxyde fondu et le fer et à éliminer les impuretés d'une manière complète, après quoi le battage du fer a lieu.

MÉTAUX AUTRES QUE LE FER

Procédé pour enlever par voie électrolytique l'étain des déchets de fer blanc avec production simultanée d'énergie électrique, par Luis, rep. par Blétry. — (Br. 303167. — 22 août 1900. — 23 novembre 1900.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à disposer les déchets de fer blanc à une électrode positive d'un courant électrique, dont la cathode est formée de charbon, au sein d'une liqueur conductrice constituée par de l'eau salée ou de l'eau de mer. On forme ainsi une batterie galvanique, dont le courant produit la séparation de l'étain et d'autres produits secondaires, en même temps qu'il produit de l'énergie électrique nécessaire pour le traitement électrolytique ultérieur et le nettoyage des déchets.

Procédé de traitement des minerais auro-argentiques sulfurés complexes, par Hildt, rep. par Armengaud aîné. — (Br. 305059. — 3 novembre 1900. — 1er février 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter le minerai grillé et réduit en poudre fine par le chlorate de potassium en présence du chlorure de magnésium en solution acide chauffée à 50-60° C.

Description. — On mélange 600 à 1 000 litres de solution magnésienne par tonne de minerai ; puis, on ajoute 3 kilogrammes de chlorate de potassium par once d'or pour les minerais contenant plus de 3 onces par tonne et 10 kilogrammes pour ceux qui n'en contiennent qu'une once et au-dessous.

Alliages d'aluminium et de magnésium exempts de pores et procédé de préparation, par Murmann, chimiste à Vienne (Autriche). — (Br. 305332. — 13 novembre 1900. — 12 février 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à additionner l'alliage de zinc.

Description. — *Exemple :* 100 partie d'aluminium, 4 parties de magnésium et 5 parties de zinc. On peut obtenir d'autres alliages en faisant varier les proportions.

Procédé de chloruration avec le chlore libre des minerais sulfurés naturels ou après leur calcination, par Alvisi, à Rome, rep. par Bert. — (Br. 306123. — 10 décembre 1900. — 11 mars 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter les minerais sulfurés calcinés ou non par le chlore libre. Dans le cas de la calcination, il se fait du chlorure de soufre ; dans tous les cas les oxydes de fer ne sont pas attaqués par le chlore dans certaines conditions. Ce qui facilite la séparation du cuivre qui se transforme en chlorure. On lixivie, le fer reste à l'état d'oxyde. Les chlorures des métaux tels que le cuivre, le zinc, etc., se dissolvent, on les sépare par les moyens connus.

Procédé de métallisation au moyen des métaux précieux, par Langhans, à Berlin. — (Br. 306225. — 13 décembre 1900. — 15 mars 1901.)

Objet du brevet. — Emploi des sulfodérivés de la série grasse contenant des métaux précieux.

Fabrication d'oxyde de nickel par des minerais de nickel, par Siemens et Halske Gesellschaft. — (Br. 306331. — 17 décembre 1900. — 19 mars 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter les minerais silicatés et pulvérisés de nickel comme

ceux de la Nouvelle-Calédonie par l'acide sulfureux, l'air et l'eau, en agitant continuellement, les oxydes se transforment en sulfate et on achève la transformation du nickel en sulfate, qui serait incomplète en continuant le traitement jusqu'à ce que la liqueur soit assez riche en acide sulfurique pour dissoudre le reste du nickel ; puis on évapore à 100° C. et l'on chauffe à 200° pour achever de transformer le reste des métaux en sulfate. On transforme le mélange de gangue et de sulfates en oxydes de fer et de nickel que l'on transforme en ferro-nickel.

Description. — Quand le minerai est transformé en sulfates pour décomposer ceux-ci en oxydes, on chauffe ; le sulfate de fer se décompose d'abord en donnant de l'oxyde de fer. On sépare l'oxyde ainsi formé, puis on chauffe plus haut pour décomposer le sulfate de nickel. On peut opérer par voie humide en précipitant par la magnésie. Il se fait de l'oxyde de nickel NiO et de l'oxyde de fer Fe^2O^3 et du sulfate de magnésium que l'on recueille et chauffe avec du charbon pour obtenir de l'acide sulfureux, qui sert au traitement d'une nouvelle quantité de minerai.

Procédé de nickelage de tous métaux, par Josset et Cinqualbre. — (Br. 306361. — 18 décembre 1900. — 20 mars 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à tremper les objets à nickeler dans une solution de nickel, si le besoin se fait sentir, comme pour les objets en fer, on commence par déposer une couche de cuivre. Lorsque l'objet est recouvert de la solution de nickel, on frotte avec de la poudre de zinc.

Description. — Recouvrir l'objet en fer, par exemple d'une couche de cuivre au moyen de la solution suivante : Eau : 1 000 parties ; sulfate de cuivre : 200 ; acide sulfurique : 50 ; puis on passe en solution de nickel faite avec acide chlorhydrique : 1 000 ; nickel : 60 ; étain : 30 ; fer : 10 ; après solution, ajouter acide sulfurique : 30. On étend cette solution avec un chiffon, puis le chiffon est trempé dans de la poudre de zinc et on frotte de nouveau avec ce chiffon ainsi enduit. Le nickel se dépose sur le cuivre.

Procédé pour appliquer sur métaux des colorations solides, brillantes, par voie galvanique, par Hennel, à Délemont, canton de Berne (Suisse). — (Br. 306516. — 22 décembre 1900. — 25 mars 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à électrolyser un bain de tartrate de cuivre et de sodium et d'eau, à chauffer à 30-40° C. ; le produit à colorer étant relié au pôle négatif d'une source d'électricité.

Description. — *Exemple :* Tartrate de cuivre : 200 grammes ; soude caustique : 300 ; eau : 5 000. L'objet est placé au pôle positif d'une pile dont le pôle négatif est muni d'une anode en platine.

Procédé de traitement des minerais de nickel, par Herrenschmidt, rep. par Chasseveny. — (Br. 306518. — 22 décembre 1900. — 25 mars 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à transformer le minerai de nickel en fonte pure, à sulfurer cette dernière en la coulant dans un convertisseur contenant 150 kilogrammes de soufre par tonne de fonte, celle-ci provenant directement du haut fourneau ou du cubilot.

Procédé pour souder l'aluminium ou ses alliages ou pour recouvrir l'aluminium ou ses alliages d'une couche d'un autre métal, par Schmidt, rep. par Blétry. — (Br. 306528. — 22 décembre 1900. — 26 mars 1901.)

Objet du brevet. — Procédé ayant pour objet l'étamage de l'aluminium et la soudure de ce métal. Il consiste à employer le chlorure d'étain anhydre que l'on saupoudre sur la partie à souder. Le chlorure d'étain se décompose, l'étain mis en liberté s'allie à l'aluminium qui reçoit facilement et sûrement la poudre à souder.

Nouveau procédé de traitement des minerais complexes sulfurés, par Worsey et Lancashire, rep. par Casalonga. — (Br. 306546. — 22 décembre 1900. — 26 mars 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant : 1° à griller les minerais de manière à les rendre aussi poreux que possible ; 2° à pulvériser et additionner de 2 % de nitrate de soude et d'acier inférieur. Il se forme du sulfate de zinc et de plomb par calcination et il se dégage de l'acide sulfureux et des vapeurs nitreuses que l'on reçoit dans des récipients pour faire de l'acide sulfurique. Lorsque la masse est devenue plastique, on la grille au four, le fer se peroxyde. On traite ensuite par une lessive diluée de sulfate de soude, on chauffe à l'ébullition, le sulfate de zinc et le sulfate de cuivre se dissolvent. On laisse reposer longtemps, il se dépose du sulfate de plomb, de l'oxyde de fer et tout l'argent, puis on décante. Si le minerai contient du manganèse on le peroxyde par de l'hypochlorite de soude, et l'on précipite le sulfate de zinc par le carbonate de sodium. S'il y avait du cuivre, on le précipiterait d'abord par des riblons de zinc, et on précipiterait ensuite, le zinc, le fer, le plomb et l'argent étant restés comme nous l'avons dit, dans le résidu insoluble, dans la solution de sulfate sodique. On peut précipiter le cuivre et le zinc par la chaux, puis on calcine, l'oxyde de zinc se volatilise et celui de cuivre reste, on le traite pour en extraire le métal.

Nouvel enduit irisé et procédé pour l'obtenir par galvanoplastie, sur cuivre, bronze et autres matières diverses, par Sainclair, rep. par Litzelmann et Tailfer. — (Br. 306627. — 27 décembre 1900. — 29 mars 1901.)

Objet du brevet. — Procédé galvano-plastique consistant à déposer un enduit irisant à l'aide ou au moyen d'un bain contenant de l'oxyde de plomb, de l'alcali et une cathode en cuivre avec addition d'un bain de cuivre. Les objets non conducteurs sont recouverts d'abord d'une couche de cuivre.

Description. — Si l'objet est en fer, porcelaine, céramique ou en toute autre matière analogue, on le recouvre d'abord d'une couche conductrice de cuivre, puis on le plonge dans un bain composé de 397 grammes de soude caustique, 283,5 de litharge, eau 2,27 lit. On fait bouillir et l'on porte à 4,54 lit.

On ajoute au bain 454 grammes de cyanure de potassium à 95 % dissous dans 4,54 lit. d'eau. On y suspend une feuille de cuivre et on fait passer un courant électrique jusqu'à ce que la solution contienne 85 grammes de cuivre. On place cette solution dans un bac en matière isolante. La feuille de cuivre est placée à la cathode et à l'anode est suspendu l'objet à traiter. On fait passer le courant électrique, et l'on obtient suivant la température et l'allure du courant la coloration voulue.

Procédé d'extraction du bismuth de ses minerais, par EULERT, rep. par BLÉTRY. — (Br. 306705. — 31 décembre 1900. — 1er avril 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter le minerai pulvérisé par un mélange de chlorure de sodium, de chlorate de potassium, d'acide sulfurique et d'eau. Le bismuth transformé en chlorure est ensuite précipité à l'état d'oxychlorure.

Perfectionnement dans le traitement des minerais de zinc, par TAQUET, rep. par ARMENGAUD aîné. — (Br. 306709. — 31 décembre 1900. — 1er avril 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter le zinc amené à l'état soluble par de la chaux, de la baryte ou de la strontiane, puis le précipité est calciné avec du charbon et l'on obtient du zinc et des sulfures alcalino-terreux.

Description. — Si le minerai est sulfuré, on le calcine et on le traite par un chlorure alcalino-terreux de manière à obtenir un précipité de sulfate alcalino-terreux et une liqueur mixte contenant 1 partie de sulfate de zinc et 3 parties de chlorure de zinc. On traite cette liqueur par un alcalino terreux, chaux, baryte ou strontiane. On a un mélange de sulfate alcalino-terreux et d'oxyde de zinc que l'on calcine avec du charbon.

Procédé pour extraire et réduire les métaux par électrolyse, par Frash rep. par MATRAY. — (Br. 306735. — 14 décembre 1900. — 3 avril 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à produire un électrolyte pour obtenir par l'extraction et la réduction directe, avec les minerais ou leurs produits purifiés les métaux seuls dont les hydroxydes sont solubles dans une solution d'alcali ou d'ammoniaque, par l'action d'un courant électrique sur un sel d'alcali ou d'ammoniaque en présence d'une anode contenant le métal à obtenir.

Description. — Exemple : Si l'on emploie une solution de sulfate d'ammonium comme électrolyte en présence d'anode portant du cuivre, il se forme du sulfate de cuivre et d'ammonium dont le cuivre est déposé sur la cathode d'où on le sépare.

Procédé de traitement des minerais réfractaires, par POHLÉ et CROASDALE, rep. par GRIMONT et KASTLER. (Br. 306746. — 22 décembre 1900. — 3 avril 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à calciner le minerai réfractaire contenant de la silice, de l'or, de l'argent, du plomb, du cuivre, de l'antimoine et du bismuth avec un pourcentage déterminé de chlorure alcalin et de soufre, de manière à transformer les métaux précieux en chlorures volatils que l'on récupère et les autres en sulfates en insufflant de l'air. Chauffer de 900° à 1 200° C.

Procédé pour le zincage par voie électrolytique froide, par Dr IGNACE ZZIRMAY, chimiste et VON KOLLRICH fabricant, à Buda-Pesth (Hongrie). — (Br. 305133. — 6 novembre 1900. — 4 février 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à additionner le bain électrolytique de zinc de *Magnalium* (alliage de magnésium et d'aluminium) et de dextrose.

Description. — Exemple : 13 kilogrammes de sulfate de zinc, 100 litres d'eau chaude, 1 kilogramme de sulfate de magnalium à 15 % de magnésium et 3 kilogrammes de dextrose ; on fait séparément la solution zincique et la solution de dextrose et de magnalium et on les mélange. La cathode est en zinc laminé ; la température est de + 18° C. La densité du courant est de 100 ampères, par mètre carré de surface à couvrir de zinc ; l'intensité est de 4 à 4,5 volts.

Procédé électrolytique pour la précipitation de tous les métaux et alliages de leurs solutions ainsi que du dépôt de tous les métaux ou alliages avec d'autres métaux, par MEURANT, rep. par DE MESTRAL. — (Br. 305628. — 22 novembre 1900. — 21 février 1901.)

Objet du brevet. — Addition au bain de matières permettant d'obtenir des dépôts adhérents ; tels sont les sucres, leurs dérivés, les gommes, les mucilages, les matières collagènes, etc.

Procédé industriel de traitement des minerais de zinc par l'ammoniaque avec récupération de cet alcali et appareil qui permet de le réaliser, par PINARD, rep. par MAULVAULT. (Br. 307009. — 10 janvier 1901. — 17 avril 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter la calamine par l'ammoniaque pour en extraire les sels de zinc.

Alliage de nickel et de fonte, par GRUNAUER, rep. par ARMENGAUD jeune. — (Br. 307112. — 14 janvier 1901. — 20 avril 1901.)

Objet du brevet. — Addition de nickel solide ou liquide à de la fonte sortant du cubilot. L'alliage ainsi obtenu se rapproche beaucoup du fer forgé.

Appareil à contre-courant destiné à retenir l'arsenic ou autres impuretés contenues dans les gaz de grillage de certains minerais, par BENKER et DELPLACE. — (Br. 307221. — 19 janvier 1901. — 23 avril 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant en une série de tuyaux autour desquels passent les gaz à purifier et dans lesquels marchent en sens inverse les gaz purifiés et refroidis.

Production d'un alliage, par Hatmaker, à Londres, rep par Litzelmann et Tailfer. — (Br. 307271. — 21 janvier 1901. — 25 avril 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant dans la fabrication d'un alliage de cuivre, zinc, fer, manganèse ou cobalt.

Description. — On prend : cuivre 50 à 65 parties, zinc 33 à 50 parties, fer 1 à 15 parties, 1/6 à 8 parties de manganèse ou cobalt On fait fondre le cuivre, le manganèse et le fer, puis on ajoute le zinc, enfin après fusion 1/4 à 1 kilogramme de carbonate de potassium pour 100 kilogrammes d'alliage.

Alliage d'aluminium à grande résistance, par Sallières, rep. par Marillier et Robelet. — (Br. 307945. — 7 février 1901. — 13 mai 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à faire d'abord un alliage d'aluminium, de molybdène et de tungstène, puis à fabriquer un second alliage avec celui ainsi obtenu et de l'aluminium.

Description. — On fait un alliage avec 3 kilogrammes d'aluminium, 800 grammes de wolfram, 200 grammes de tungstène ; on chauffe à 1200° C. (?), ce qui a pour résultat de brûler (?) l'aluminium ; puis on ajoute 5 parties de cet alliage à 1 kilogramme d'aluminium. Cet alliage résiste à une traction de 30 kilogrammes par millimètre, sa densité est 2,700.

Composition pour soudure de l'aluminium, par Totten, rep. par Assi et Genès. — (Br. 308065. — 12 février 1901. — 18 mai 1901.)

Objet du brevet. — Alliage pour souder l'aluminium formé d'aluminium 20 %, étain 38 %, zinc 40 % et d'un hydrocarbure 2 %.

Perfectionnements pour le traitement des minerais antimonio-sulfurés ou arsénio-sulfurés, par Gin, rep. par Josse. — (Br. 308228. — 18 février 1901. — 22 mai 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant : 1° à calciner le minerai avec du sulfate de soude et du charbon de manière à former un sulfoantimonite ou un sulfo arsénite soluble ; 2° à lixivier le produit de la réaction ; 3° à traiter par l'acide sulfureux ; il se forme un hyposulfite et du sulfure d'antimoine ; 4° à griller avec du chlorure de sodium, et si cela est nécessaire de l'oxyde ferrique, pour chlorurer le produit ; 5° à lixiver de nouveau avec de l'eau pure, puis avec de l'eau additionnée d'hyposulfite pour enlever les métaux précieux (argent).

Procédé rapide d'étamage des corps creux tels que tubes de condenseurs, par Bertron, rep. par Assi et Genès. — (Br. 308273. — 20 février 1901. — 23 mai 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à enduire au moyen d'un écouvillon, pinceau, etc., intérieurement et extérieurement, le tube avec un mélange de chlorure d'étain et de chlorure d'ammonium, et autres solutions analogues, puis chauffer à 500° C., et passer, quand l'étain est fondu, l'écouvillon. On sort le tube en le faisant traverser dans un tampon annulaire qui exerce une faible pression.

Perfectionnements à la fabrication de l'aluminium, par Soler, rep. par Josse. — (Br. 308339. 21 février 1901. — 25 mai 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à chauffer la bauxite avec de l'eau et un acide (100 kilogrammes de bauxite, 350 à 400 kilogrammes d'eau et 2 kilogrammes d'acide chlorhydrique ou sulfurique). Au bout de deux heures, ajouter de la potasse dissoute dans l'eau. On acidule ensuite faiblement pour saturer l'alcalinité de la liqueur, on laisse reposer, on décante dans un autoclave en fer ou autre métal convenable, on chauffe à 150° C., pendant 2 heures avec du chlorure de sodium en solution à 2 %.

Traitement électrométallurgique des minerais de zinc et en particulier de la blende, par Tossizza, rep. par Assi et Genès. — (Br. 308513. — 26 février 1901. — 3 juin 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à transformer les blendes en sulfates par un courant de 1,75 v. au lieu de 2,3 v. en se servant de l'acide sulfureux provenant du grillage de la blende pour empêcher la polarisation et abaisser le voltage.

Matière soudante, par Adams et Sage, rep par Assi et Genès. — (Br. 308704. — 5 mars 1901. — 7 juin 1901.)

Objet du brevet. — Soudure composée de zinc, cadmium et mercure.

Description. — *Exemple.* — Zinc 30,2 %, cadmium 61 %, mercure 8,2 %. Point de fusion 310° C. Ou bien : zinc 34 %, cadmium 34 %, mercure 32 %. Point de fusion 222°.

Procédé de traitement électrométallurgique des minerais de cuivre et d'autres métaux avec anodes insolubles dépolarisées, par Tossizza, rep. par Assi et Genès. — (Br. 308382. — 22 février 1901. — 30 mai 1901.)

Objet du brevet. — Procédé de traitement électrométallurgique des minerais de cuivre et autres consistant dans l'emploi d'un courant de 0,4 v. et de l'acide sulfureux comme agent de dépolarisation.

Procédé perfectionné pour l'élimination du zinc des minerais sulfurés et l'extraction et la récupération du plomb, de l'argent et de l'or et d'autres métaux des dits minerais et d'autres minerais sulfurés, par Clancy et Luke Wagstoff Marsland. (Convention internationale. Brevet Queensland, du 26 novembre 1900, n° 5785), rep. par de Mestral. — (Br. 308736. — 5 mars 1901. — 8 juin 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter les minerais : *a*) à basse température, — *b*) à haute température.

Description. — *a*) *A basse température.* — Le minerai est grillé avec du sulfate de plomb. (35 parties

de sulfate de plomb pour 30 parties de zinc métallique). Chauffer de 500° à 800°. Quand la masse est pâteuse. — b) *A haute température.* On ajoute 20 parties de chaux à 80 parties de minerai et on additionne de sulfate de plomb. On chauffe de 950 à 1500° C. Le minerai après grillage est lavé avec de l'eau contenant 10 parties d'acide sulfurique et 90 parties d'eau. On procède à un lavage méthodique, puis le zinc est extrait de la solution.

Procédé pour extraire des fers chromés naturels les oxydes de chrome, pour obtenir des sels solubles, par Clyde Chemical C°, rep. par Marillier et Robelet. — (Br. 309998. — 15 mars 1901. — 17 juin 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à mélanger le minerai réduit en poudre avec parties égales de chaux hydratée ou carbonatée et à ajouter du carbonate ou du sulfate de sodium ou de potassium. On en fait une pâte que l'on moule en briques et que l'on chauffe ensuite à une température convenable pour décomposer le minerai. Ensuite la matière est broyée et mélangée avec une quantité de carbonate et de sulfate de sodium ou de potassium en rapport avec la proportion d'oxyde de chrome contenu dans le minerai. On refait des briques et l'on chauffe assez bas pour ne pas amener la fusion de la masse mais pour peroxyder l'oxyde de chrome. On lessive la masse pour extraire les chromates.

Procédé de métallisation des tissus dans toute leur épaisseur, par Danilewsky Tourtchaninoff et Timonoff, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 309005. — 15 mars 1901. — 17 juin 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à faire macérer ou bouillir le tissu à traiter dans un liquide acide ou alcalin pour éliminer les matières étrangères contenues dans les pores, puis à le recouvrir d'une substance conductrice telle que la plombagine, puis à déposer le métal par électrolyse.

Description. — Le tissu ayant été préparé comme il a été dit ci-dessus, on le met dans un bain électrolytique composé de citrate de cuivre 15 à 20 grammes, acide boroglycérique 2-6 grammes par litre d'eau — ou nitrate de cuivre 10-20 grammes, lactate d'ammoniaque 5 à 10 grammes — ou borate de cuivre 5 à 15 grammes, acide boroglycérique, 3 à 6 grammes.

Procédé de préparation du plomb argentifère et du zinc contenus dans les fumées des fours métallurgiques, par Havemann, rep. par Chassevent. — (Br. 309681. — 4 avril 1901. — 6 juillet 1901.)

Objet du brevet. — Dissolution dans l'acide sulfurique ; précipitation par l'ammoniaque en excès qui dissout le zinc. Ce brevet a pour but la séparation du zinc et du plomb.

Perfectionnements à la fabrication des bronzes résistants, par Guillemin, rep. par Delage. (Br. 309685. — 4 avril 1901. — 6 juillet 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à ajouter du fer en feuilles, lames ou bandes étamées ou galvanisées aux bronzes pour les rendre plus résistants.

Procédé de fabrication du cuivre par voie électrolytique, par Torrès y Quevedo, rep. par Armengaud aîné. — (Br. 309687. — 4 avril 1901. — 6 juillet 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à fabriquer du cuivre électrolytique caractérisé par l'emploi d'anodes et d'électrolytes purs, extraits directement des minerais par le procédé de cimentation mécanique à haute température ; par l'électrolyse du sulfate ferreux au moyen de gaz acide sulfureux ; par l'emploi d'anodes pulvérulentes ou agglomérées de cuivre métallique cimenté et par le battage et brunissage du cuivre électrolytique, du cuivre déposé.

Alliage nouveau ou perfectionné et procédé pour sa production, par Hewitt, rep. par Delom. (Br. 309787. — 9 avril 1901. — 9 juillet 1901.)

Objet du brevet. — Alliage de plomb et de cuivre contenant addition ou non de carbone et de silicium et contenant un peu de phosphore et d'étain

Description. — Cuivre 54,8 $^0/_0$, plomb 45,1 $^0/_0$, étain 0,23, potassium (à l'état de nitrate), 0,18. Phosphore — carbone — silicium, — 0,22 de chaque. — On combine le plomb et le cuivre avec le phosphore et l'étain à l'état de fusion. Les métaux, une fois à cet état, sont recouverts d'une poudre composée de parties égales de pierre à chaux, de charbon de bois, de nitrate et de tartrate de potassium.

Procédé d'extraction de l'or, par Gelder, rep. par Josse. — (Br. 309824. — 10 avril 1901. — 10 juillet 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à épuiser les minerais aurifères placés entre deux couches imperméables sans déplacer la couche supérieure, en chassant des dissolvants de l'or, et à refouler cette dissolution des excavations ou réservoirs aménagés d'avance en mettant à profit la perte du terrain ou en produisant un réservoir formant autour du terrain une excavation fermée.

POUDRES ET MATIÈRES EXPLOSIVES

Procédé de préparation d'une poudre intermédiaire inflammable, très efficace pour les inflammations par l'électricité, au moyen d'un simple courant d'induction, par Kandler, rep. par Thirion. — (Br. 305515. — 19 novembre 1900. — 16 février 1901.)

Objet du brevet. — Poudre composée de chlorate de potassium, de ferrocyanure de plomb, de sulfure d'antimoine et de graphite.

Description. — On mélange ensemble : 5 parties de chlorate de potassium, 3 parties de sulfure d'antimoine, 2 parties de ferrocyanure de plomb, 1 partie de graphite de creuset.

Perfectionnements dans les poudres sans fumée, par Société Internationale Smokeless Powder and Dynamit C° 850 Drexel Building Philadelphie (E.-U. d'Amérique). — (Br. 306657. — 28 décembre 1900. — 29 mars 1901.)

Objet du brevet. — Poudre contenant une forte proportion d'azote et en même temps un pourcentage de nitrocellulose soluble plus grand. La matière qui sert de base à cette poudre peut être du coton pur ou toute autre matière cellulosique. Celle qui donne le meilleur résultat est la moelle des tiges du blé indien ou maïs. Voici le mode de préparation de cette nitrocellulose.

Description. — 145 kilogrammes de cellulose pure et sèche que l'on mélange avec, approximativement, 910 kilogrammes d'acide mélangés, de la force approximative de 56 à 57 % en poids d'acide sulfurique et de 27 à 29 % d'acide nitrique, en sorte que le mélange possède à peu près 85 % d'acidité comme minimum. Le temps nécessaire pour la nitration variera de 16 à 33 minutes selon la température et la force de l'acide. La température des bains de nitration devra être de 35° C. Quand la cellulose sera restée un temps suffisant dans le mélange, elle sera nitrifiée à un degré indiquant approximativement 13 % d'azote et dans ces conditions du moins 95 % pourront être transformés en colloïde par un mélange d'éther et d'alcool. On lave bien, puis ensuite on neutralise en traitant par une solution de carbonate de sodium contenant 0,30 de carbonate à une température de 70° C. On comprime dans des moules, puis on imprègne d'alcool et l'on soumet à une deuxième pression pour enlever une partie de l'alcool ; puis on désagrège les blocs. On ajoute de l'éther en quantité telle que le mélange final soit de 60 parties d'éther pour 35 parties d'alcool ; puis, on triture dans un malaxeur de manière à obtenir une masse amorphe, homogène et visqueuse ; enfin on moule. Cette poudre brûle progressivement et produit la plus grande vitesse possible avec la plus basse température possible.

Perfectionnements aux explosifs, par Curtis, Smith, Metcalfe, Pearcy et Füller, rep. par Marillier et Robelet. — (Br. 309407. — 26 mars 1901. — 28 juin 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à ajouter à la poudre à canon du carbonate de magnésium ou de manganèse.

Description. — *Exemple :* 80 parties de nitrate de potassium. Charbon de bois 15 parties, carbonate de magnésium ou de manganèse 5 parties.

Nouvel explosif, par Société par action Prométhée, rep. par Nauhardt. — (Br. 309581. — 2 avril 1901. — 3 juillet 1901.)

Objet du brevet. — Nouvel explosif *Donar* consistant en deux composants, l'un solide et l'autre liquide.

Description. — *Exemple : Composant solide* : Chlorate de potassium 70 à 80 %. permanganate de potassium 28 à 20 %, chromate de potassium 2 à 10 %; comprimer dans des cartouches en papier ou en métal.

Composant liquide. — Nitrobenzène 70 à 80 %. Essence de térébenthine 30 à 20 %. On imbibe le sel avec le liquide : il faut que cela dure quinze minutes, puis on enflamme avec une amorphe de fulminate ou des pistons inoffensifs de W. Kirsanone.

Nouveaux détonants servant à amorcer la détonation d'explosifs, par Bielefeld, rep. par Baumann. — (Br. 309835. — 11 avril 1901. — 10 juillet 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à additionner d'aluminium pulvérulent des substances détonantes et des corps qui cèdent de l'oxygène pour amorcer la détonation d'explosifs.

Un nouveau produit explosif, par Norris, rep. par Josse. — (Br. 310195. — 23 avril 1901. — 26 juillet 1901.)

Objet du brevet. — Nouvel explosif composé de nitroglycérine, d'huile empyreumatique et d'essence de térébenthine.

Description. — On mélange nitroglycérine 7 %, huile empyreumatique, huile de goudron de bois 15 %, essence de térébenthine 15 %.

Perfectionnements apportés à la fabrication d'explosifs à base d'ammoniaque, par Volpert, rep. par Danzer. — (Br. 310529. — 4 mai 1901. — 10 août 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à mélanger aux explosifs à base de nitrate d'ammoniaque des rhizomes ou tiges souterraines de certaines plantes riches en amidon et en résine

Description. — *Exemple :* Binitrobenzène 1 %, racine de gingembre 12 %, nitrate d'ammoniaque 86, nitrate de baryum 1 %.

Nouvelles détonations servant à amorcer les détonations d'explosifs, par Bielefeldt, rep. par Baumann. — (Br. 309835. — 11 avril 1901. — 10 juillet 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à additionner d'aluminium pulvérulent des substances détonantes, et de corps qui cèdent de l'oxygène pour amorcer la détonation d'explosifs.

Explosif puissant et procédé de fabrication, par Blomen, rep. par Assi et Genès. — (Br. 310819. 14 mai 1901. — 23 août 1901.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation d'explosifs fondé sur le fait que : 1° la conitration des substances nitrées telles que cellulose, hydrocarbures, etc., qui entrent dans la composition d'un explosif augmente la solubilité ; — 2° rend l'explosif plus rapide ; 3° que les fibres de cellulose deviennent plus facilement friables et que la masse dissoute est plus colloïdale ; — 4° enfin que le produit est relativement insensible au choc. L'invention comprend la conitration de plusieurs des corps suivants : cellulose, hydrocarbures et leurs dérivés hydroxylés.

Description. — On prend un des hydrocarbures tels que la naphtaline, on l'amène à l'état liquide ou bien, on peut, pour éviter la sublimation de cet hydrocarbure, le nitrer partiellement et fondre. A la naphtaline fondue, on ajoute de la cellulose. On prend 2 parties de naphtaline, 1 partie de cellulose macérées ensemble à 70° C. environ. Quand le mélange est refroidi, on constate qu'il est moins volumineux que la cellulose seule avant son incorporation. On peut donc employer moins d'acide que pour la nitration de la cellulose seule. Un mélange d'acide contenant 16 à 30 % d'acide nitrique et 50 à 25 % d'acide sulfurique donne des résultats satisfaisants. On plonge le mélange de naphtaline et de cellulose ci-dessus dans la proportion de 1 partie environ de ce mélange en poids pour 3 parties et demie environ en poids d'acide nitrosulfurique. On laisse 24 heures à la température de 30° C. que l'on porte graduellement à 80°C. La température et la durée de l'immersion varieront suivant la nitration désirée, la force de l'acide et la proportion des ingrédients. Si on emploie un dérivé hydroxylé, le phénol, par exemple, on produit d'abord un sulfoconjugué en prenant 10 parties de phénol et 12 parties d'acide sulfurique à 66° Bé. On laisse 8 jours. On nitre l'acide sulfoconjugué avec de l'acide nitrique faible à 36° Bé. On doit employer une quantité d'acide telle que le dérivé obtenu ne dépasse pas un degré de nitration supérieur au mono ou au dinitrophénol. On lave bien exactement le produit pour enlever tout l'acide. On mélange 16 parties de nitrophénol obtenu avec 8 parties de naphtaline. On mélange intimement en laissant digérer quelques jours (5 au moins) à 30° C. On a un produit homogène de phénol nitré et de naphtaline qui se solidifie au-dessous de 250° C. Prenant 1 kilogramme de ce mélange à l'état liquide, on y ajoute un demi-kilogramme de cellulose; on traite le mélange par l'acide nitrique faible mélangé d'acide sulfurique et l'on nitre. Il est avantageux de commencer la nitration à basse température à 0° C. et on obtient de bons résultats. Pour faire un explosif, on peut mélanger 70 parties d'un produit préparé comme il vient d'être dit, 27 parties de nitrate de baryum et 3 parties de nitrate de potassium.

Nouvelle charge pour amorces et capsules fulminantes de toute nature, par Dr Bielefeldt, rep. par Baumann. — (Br. 307247. — 21 janvier 1901. — 24 avril 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à remplacer totalement ou partiellement le mercure fulminant par des nitro-combinaisons brisantes, notamment l'acide picrique, le nitrotoluène, la nitrocellulose, les gélatines explosives, et les poudres à faible fumée et par des diazos brisants tels que le paranitrodiazobenzène. On peut employer ces nitrodérivés, seuls ou en mélange, avec le mercure fulminant. Il est avantageux de les employer mélangés avec du nitrate d'aluminium pour augmenter leur force de résistance contre le grisou.

Description. — *Exemple.* — 85 % d'acide picrique, 5 % de chlorate de potasse, 10 % de nitrate d'aluminium ; — 2° 90 % de paranitrodiazobenzène, 10 % de nitrate d'aluminium.

Cartouches amorphes de sûreté pour explosifs, par Kirsanow, rep. par Fayollet. — (Br. 309305. 23 mars 1901. — 25 juin 1901.)

Objet du brevet. — Cartouches amorphes se distinguant par la composition spéciale de leur masse explosive et par la disposition particulière de leur fermeture qui n'empêche pas le feu de se communiquer à cette masse, mais qui permet en même temps l'échappement du gaz pendant l'explosion. La cartouche amorce est formée par un tube ou enveloppe cylindrique en métal, fermé à l'une de ses extrémités par un fond hémisphérique.

Description. — Voici la composition de la masse explosive. — Chlorate de potassium 60 %, picrate de potassium 30 %, résine élémi ou sandaraque 5 %, solution de colloïdine dans l'éther et l'alcool 5 %. La colloïdine a pour but d'empêcher la matière d'absorber l'humidité ; les résines sont là pour augmenter la matière carbonée. On pourrait les remplacer par du ferrocyanure de potassium, mais dans ce cas la matière serait plus explosible.

Un nouveau genre d'explosif, par Da Silva, rep. par Josse. — (Br. 311370. — 11 mai 1901. — 13 septembre)

Objet du brevet. — Emploi soit du picrate, soit du nitrate de guanidine comme explosifs seuls ou amorcés à d'autres explosifs. Mélangés avec de la nitrocellulose et les nitrates, ces sels les rendent insensibles au choc tout en conservant leur sensibilité au fulminate.

Procédé perfectionné pour la fabrication de poudre explosive, par Société dite Eastern Powder Co, rep. par Brandon. — (Br. 313976. — 2 septembre 1901. — 17 décembre 1901.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation d'une poudre ne faisant pas explosion quand elle n'est ni confinée, ni maintenue sous pression, mais qui, quand elle est convenablement confinée dans un trou percé dans le roc, la houille ou l'ardoise ou quand elle est placée derrière un projectile dans un canon rayé, fait explosion avec une très grande force. Il a aussi pour objet de produire une poudre sans fumée, sans flamme, ni odeur. Cette poudre est une combinaison de houille bitumineuse, fort riche en gaz, contenant peu de substance étrangère, de nitrate de sodium et de soufre, traitée pendant sa fabrication par un hydrocarbure volatil et par de l'eau bouillante.

Description. — Les matières employées et les proportions sont : 70,5 % de nitrate de sodium, 15,5 % de houille contenant 30 à 40 % de matières volatiles, 12,75 % de soufre, 1,25 d'hydrocarbure de préférence la gazoline, plus ou moins d'eau bouillante. Soit pour produire 150 kilogrammes, on prend : 105,75 kil. de nitrate de sodium, 23,25 de houille bitumineuse. Chacun de ces produits est d'abord réduit en poudre impalpable, puis placé dans un mélangeur où ils sont mélangés. On ajoute 2,6 l. d'hydrocarbure volatil (de la gazoline). On mélange intimement dans un moulin, à chemise à vapeur ou autre, chauffé à une température aussi élevée que possible par la vapeur, le mélange étant étendu uniformément sur le fond de l'appareil. Pendant le mélange, on ajoute 10 à 15 litres d'eau bouillante. Quand l'appareil a fonctionné 20 minutes, on additionne de 19,25 kil. de soufre pulvérisé

en continuant à faire tourner l'appareil pendant 40 minutes jusqu'à ce que le mélange prenne une couleur brun foncé et soit aussi sec que possible. Il ne faut ajouter le soufre que lorsque le nitrate et le charbon sont bien mélangés, sinon le produit est inférieur. Enfin, on comprime la masse à la presse hydraulique à une pression qui ne doit pas dépasser 280 kilogrammes par centimètre carré. On grène ensuite à la greneuse, puis on sèche à 80° C. pendant 10 heures, enfin on lisse au tambour, etc.

CÉRAMIQUE ET VERRERIE

Procédé de production de pierres de grès artificiel résistant au feu et mauvaises conductrices de la chaleur, par Société Croizier, rep. par Thirion. — (Br. 308548. — 27 février 1901. — 4 juin 1901).

Objet du brevet. — Procédé consistant à mélanger de la chaux, du sable quartzeux et du kieselgühr. Si l'infusibilité n'est pas essentiellement recherchée, on peut employer 2/3 de sable quartzeux et 1/3 de kieselgühr ; si, au contraire, on recherche une grande infusibilité, il faut employer 2 parties de kieselgühr pour une partie de sable quartzeux.

Nouvelle matière destinée à remplacer les émaux transparents ou opaques, par Goldscheider, rep. par Thirion. — (Br. 308645. — 1er mars 1901. — 6 juin 1901.)

Objet du brevet. — Matière constituée par un mélange de vernis du Japon, d'éther, d'acétate de méthyle pur à 90° de fulmicoton.

Description. — On prend vernis du Japon 200 grammes, éther 250 grammes, acétate de méthyle 200 grammes, fulmicoton 500 grammes.

Nouveau procédé pour renforcer le verre, par Lavollay, rep. par Litzelmann et Tailfer. — (Br. 312144. — 26 juin 1901. — 30 septembre 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à doubler les objets en verre destinés à remplacer la porcelaine et la faïence par un ciment formé de 40 à 70 °/0 de chaux éminemment hydraulique et de 60 à 30 °/0 de sable lavé.

PHOTOGRAPHIE

Procédé de production de révélateurs photographiques stables à l'état solide, par Actiengesellschaft für Anilin Fabrikation, rep. par Chassevent. — (Br. 308992. — 15 mars 1901. — 17 juin 1901.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation de révélateurs photographiques consistant à mélanger les acides sulfoniques ou carboxyliques des amidonaphtols, naphtylènediamines, dioxynaphtalines (brevet français 196980, 1899) avec du sulfite et du carbonate de soude anhydres à l'état tout à fait sec.

Description. — Mélanger intimement 1 partie de l'acide libre α_1 β_1 amidonaphtol β_3 sulfonique, 3 parties de sulfite de sodium anhydre, 2 parties de carbonate de sodium. On fait des plaques pressées que l'on emploie en solution.

Procédé d'émaillage des papiers photographiques à base de gélatine et au citrate d'argent, par Tourte. — (Br. 309310. — 23 mars 1901. — 25 juin 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant dans l'emploi d'un mélange de protochlorure de fer, d'alun, d'antipyrine, de gélatine, de borax, d'alcool et d'eau.

Description. — On prend : protochlorure de fer 7,20 gr., alun 25 grammes, antipyrine 14 grammes, gélatine 3 grammes, borax 3 grammes, alcool dénaturé 60, eau distillée 75, pour 1 litre.

Plaques sensibles pour l'impression à l'encre grasse, par Henriot, rep. par Bert. — (Br. 310071. — 18 avril 1901. — 20 juillet 1901.)

Objet du brevet. — Procédé résidant dans un nouveau genre d'émulsion sur verre transparent et consistant en un mélange de gélatine et d'un bromure métallique destiné à recevoir directement par insolation, à travers un cliché translucide, une empreinte pouvant servir à l'impression à l'encre grasse.

Description. — 80 grammes de gélatine (2/3 de gélatine dure, 1/3 de gélatine tendre, sont dissous dans 1 litre d'eau. On ajoute à la température de 40° : 500 grammes de la solution gélatineuse 40 grammes de bromure de potassium. D'autre part, on dissout dans 400 grammes de la solution gélatineuse, 30 grammes d'azotate d'argent. On mélange les deux solutions et l'on ajoute de l'acide azotique jusqu'à ce que le mélange devienne blanc laiteux, on décante et filtre et laisse refroidir à l'air libre. On divise la masse en fragments que l'on étend sur des plaques de verre enduites préalablement d'un revêtement fait avec un mélange d'albumine et de silicate de potassium. On laisse sécher les plaques et on les plonge pendant 3 minutes dans une solution de 30 grammes de bichromate de potassium dans 1 litre d'eau additionné de 50 centimètres cubes d'alcool, puis on fait sécher.

Procédé de production d'images photographiques au moyen des leucobases des colorants de la série du triphénylméthane, par Gros, rep par Blétry. — (Br. 310084. — 18 avril 1901. — 23 juillet 1901.)

Objet du brevet — Procédé consistant à préparer des papiers pellicules, plaques sensibles, en les trempant dans une solution de leucobase au centième. On peut additionner de sel d'argent ou de phloxine pour augmenter la sensibilité.

ÉCLAIRAGE ET CHAUFFAGE. — ALLUMETTES

Procédé de production de gaz riches à l'aide de combustibles pauvres, par TURK et ACTIENGESELLSCHAFT LAISCHHAMMER, rep. par BRANDON. — (Br. 306611. — 26 décembre 1900. — 28 mars 1901.)

Objet du brevet — Procédé consistant à faire passer les gaz pauvres sur une couche de charbons ardents, par exemple du coke, pour décomposer l'acide carbonique et l'eau. On peut arriver avec ce procédé à obtenir un gaz contenant 10 % d'acide carbonique, 13 % d'oxyde de carbone, 4 %, d'acide carbonique et 25 % de vapeur d'eau. Ce procédé peut être avantageux pour rendre les houilles brunes de qualité inférieure, le lignite et les tourbes, etc., susceptibles d'être employés pour les industries qui travaillent à des températures élevées.

Nouveau genre d'allumettes sans phosphore à têtes combinées, par Dr ROSENFELD, rep. par CHASSEVENT. — (Br. 307312. — 22 janvier 1901. — 25 avril 1901.)

Objet du brevet. — Procédé de fabrication d'allumettes sans phosphore mais susceptibles de prendre feu par friction sur une surface quelconque.

Description. — On fait une tête sur bois paraffiné avec chlorate de potassium 50 parties, chromate de plomb 20 parties, soufre 2,5, p., verre en poudre et colle 10 parties. On laisse sécher cette tête et l'on met, en outre, un mélange de chlorate de potassium 60 parties, soufre 8 parties, sulfure d'antimoine 8 parties, hyposulfite de plomb 30 parties, bichromate de potassium 10 parties, peroxyde de manganèse 6 parties, colle forte 6 parties

Fils inaltérables tout préparés pour l'incandescence et leur procédé de fabrication, par BARON, rep. par CARÉNOU. — (Br. 307673. — 31 janvier 1901. — 6 mai 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant dans l'emploi des sulfates de thorium et de cérium et dans la transformation de ces sels préalablement rendus basiques en oxydes hydratés, par l'emploi de solutions ammoniacales sur fils en écheveaux préalablement immergés dans les solutions salines et amenés à l'état de siccité complète.

Procédé et ap areil pour enrichir les gaz de houille, par MAC LÉON, à Cincinnati (E.-A. d'Amérique), rep. par FAYOLLET. — (Br. 307839. — 5 février 1901. — 10 mai 1901.)

Objet du brevet. — Procédé ayant pour but d'enrichir les gaz de houille au moyen des gaz d'huile.

Description. — Pour cela, on fait circuler l'huile dans des tubes en zigzag à travers une cornue chauffée contenant les matières productrices du gaz, et à permettre à l'huile de se dilater en volume successivement croissant au fur et à mesure qu'elle se volatilise, et, finalement, à faire arriver l'huile vaporisée et gazéifiée dans la cornue pour qu'elle se mélange avec le gaz qui y distille.

Procédé pour augmenter le rendement en gaz d'eau dans les générateurs de gaz d'eau, par SOCIÉTÉ INTERNATIONALE BREVETS STRACHE, SOCIÉTÉ ANONYME, rep. par THIRION. — (Br. 307856. — 5 février 1901. — 11 mai 1901.)

Objet du brevet. — Procédé ayant pour but une meilleure utilisation de la chaleur provenant de la combustion des matières combustibles dans les générateurs des gaz d'eau, par une diminution de la perte du calorique.

Description. — On peut arriver à ce résultat en maintenant une basse température à l'intérieur de l'appareil et en utilisant entièrement la chaleur qui y est emmagasinée tout en obtenant une décomposition complète de la vapeur. — Il s'agit pour cela, non pas seulement de régler la température du carbone mais aussi et essentiellement la vitesse avec laquelle la matière circule sur le combustible. Et pour obtenir le rendement de gaz d'eau aussi grand que possible, il faut maintenir la vitesse de la vapeur si petite que la première vapeur soit décomposée avant d'avoir traversé la couche tout entière de sorte qu'à mesure que la température dans le générateur diminue, la décomposition complète ait lieu dans des couches toujours plus reculées, car la vapeur avec sa faible vitesse a toujours le temps de se refroidir. En outre, avec ce procédé, la décomposition de l'acide carbonique peut être obtenue avec une faible pression d'air et une grande hauteur de couche, car à une faible température, le carbone donne surtout de l'acide carbonique et à haute température de l'oxyde de carbone.

Procédé et appareils perfectionnés pour la fabrication du gaz à l'eau, par KRAMEIS et AARTS, rep. par BRANDON. — (Br. 307967. — 8 février 1901. — 13 mai 1901.)

Objet du brevet. — Procédé et appareils au moyen desquels on peut fabriquer avec n'importe quelle espèce de charbon et avec consommation de charbon aussi minime que possible un gaz à l'eau pur, de composition uniforme, qui peut être employé à l'état non carburé pour le chauffage et autres usages industriels aussi bien que pour l'éclairage par incandescence, quand il est carburé comme le gaz d'éclairage.

Description. — L'appareil se compose de deux générateurs, deux régénérateurs et récupérateurs. Les deux générateurs sont employés alternativement comme premier et comme second générateur et aussi parcourus alternativement de bas en haut et de haut en bas par de la vapeur ou du gaz à l'eau. De cette façon, l'état du foyer reste exactement le même à chaque circulation du gaz, de telle sorte que l'on obtient un gaz à l'eau dont la composition reste uniforme. L'alimentation du générateur au moment où celui-ci doit fonctionner comme premier générateur, par suite de quoi les hydrogènes protocarbonés et percarbonés, qui se dégagent pendant l'admission de vapeur sur les combustibles fraîchement étendus et qui se déposeraient sans cela sous forme de goudron dans la conduite ou plus tard se condenseraient dans le condenseur, passent d'abord dans les deux régénérateurs et ensuite à travers la couche de charbon en ignition du premier générateur.

De cette sorte, ces gaz sont transformés en gaz permanents hydrogène et oxyde de carbone. Le passage de la vapeur et du gaz à l'eau par quatre stations de chauffe, c'est-à-dire par le premier générateur, les deux régénérateurs et le second générateur, a pour effet de fixer et décomposer les hydrogènes proto et percarbonés par la vapeur d'eau non décomposée dans le premier générateur en hydrogène et oxyde de carbone, et l'oxyde de carbone se transforme avec la vapeur en donnant de l'hydrogène et de l'acide carbonique, lequel acide carbonique est transformé en oxyde de carbone dans le deuxième générateur. Le réchauffement préalable du charbon dans les appareils de remplissage, où il reste pendant deux périodes de soufflage d'air chaud, et deux périodes d'admission de vapeur ; le réchauffement préalable de l'air dans le récupérateur au moyen de tuyaux de chauffe ; la présence d'une pression contraire dans la conduite d'air pendant l'admission de vapeur sont autant de conditions qui permettent d'éviter les explosions.

Ce procédé peut être employé également dans la fabrication du *demi-gaz à l'eau* (mélange d'azote, d'hydrogène et d'oxyde de carbone) qui est particulièrement propre au chauffage à la production de force motrice.

En somme, ce procédé est caractérisé parce que le premier générateur est alimenté de charbon neuf après le soufflage d'air chaud, c'est-à-dire avant l'admission de vapeur pour la production du gaz, de telle sorte que le gaz à l'eau produit dans le premier générateur enlève tout d'abord le gaz de la première couche de charbon neuf, passe ensuite ensemble avec les hydrogènes proto et bicarbonés enlevés à ce charbon dans les deux régénérateurs et est ensuite conduit de haut en bas à travers la couche de charbon en ignition du deuxième générateur, dans le but de décomposer les hydrogènes carbonés en hydrogène et oxyde de carbone avant qu'ils aient quitté l'appareil. L'état du foyer restant le même à chaque production de gaz, il en résulte qu'un gaz pur et de composition uniforme est produit.

Perfectionnement dans les procédés et appareils de production du gaz à l'eau, par Raoul Pictet, rep. par De Mestral. — (Br. 308840. — 9 mars 1901. — 11 juin 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à alimenter constamment un four avec de l'oxygène industriel dont la teneur en oxygène peut varier de 50 à 99 %. On ajoute à cet oxygène une quantité de vapeur d'eau en rapport avec la richesse de l'oxygène industriel en oxygène, pour obtenir d'une façon continuelle et sans renversement du courant gazeux, la fabrication du gaz à l'eau mélangé seulement par la masse d'azote que l'on apporte avec l'oxygène industriel.

Nouveau procédé de fabrication de coke métallurgique, par de Velna, chimiste, et Lefebvre, propriétaire à Paris, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 308671. — 2 mars 1901. — 6 juin 1901.)

Objet du brevet. — Procédé ayant pour but l'utilisation des poussières de charbon tels que : graphite, anthracite, lignite, tourbe, résidus de coke de gaz et consistant essentiellement à transformer ces poussières en pâte au moyen d'un agglutinant fait avec du bitume, du brai sec de gaz, de l'asphalte, du goudron de gaz, ou tout autre produit analogue dans la proportion de 10 à 20 %, puis à comprimer cette pâte et à la chauffer au rouge blanc dans un creuset, une cornue ou un four à coke Appold.

Procédé pour recueillir les produits accessoires des gaz provenant de fours à coke, par Heinemann, rep. par Brandon. — (Br. 308839. — 9 mars 1901. — 11 juin 1901.)

Objet du brevet. — Procédé de récupération des produits accessoires des gaz provenant des fours à coke basé sur ce fait que, dans le procédé actuel, les gaz déjà refroidis après leur sortie des scrubbers cèdent encore de la vapeur d'eau, du goudron et de l'ammoniaque. Dans ce but, on introduit donc de la vapeur dans la conduite principale du gaz brut venant des fours à coke à un ou plusieurs endroits convenables, de préférence par injection, de façon que la vapeur agisse en même temps comme agent d'aspiration et rende inutiles les aspirateurs de gaz avec machine motrice et transmission.

Perfectionnements dans les manchons à incandescence, par Société Française de chaleur et de lumière, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 309412. — 26 mars 1901. — 21 juin 1901.)

Objet du brevet. — Procédé ayant pour but de supprimer les encornements que présentent les manchons actuels : 1° Ces derniers manquent de cohésion et sont très fragiles ; — 2° Ils subissent un retrait ; — 3° Ils deviennent pâteux et flexibles et se déforment ; — 4° Ils perdent rapidement leur oxyde de cérium, de là un affaiblissement dans l'incandescence, qui peut aller jusqu'à 30 % au bout de 100 heures. Pour obvier à ces inconvénients, au lieu d'employer l'oxyde de thorium pur, on l'emploie sous forme de sel double de thorium et de zinc.

Description. — Pour cela, on dissout des nitrates de zinc et de thorium dans des proportions telles que les quantités d'oxydes qu'ils contiennent soient dans les rapports de leurs poids atomiques. Soit 3,28 de thorium pour 1 de zinc. On additionne de 4 à 5 millièmes d'oxyde de cérium, contenant 1 à 2 millièmes de fer. Ce dernier augmente la lumière dans la proportion de 10 à 20 %.

Procédé de gazéification (distillation à sec) pour la production de gaz d'éclairage, par Bayer et Wallanschet, rep. par Grimons et Kastler. — (Br. 309739. — 23 mars 1901. — 8 juillet 1901.)

Objet du brevet. — Nouveau procédé de gazéification de matières déterminées (charbon, tourbe, matières organiques) pour la production de gaz d'éclairage, consistant en ce que la chambre qui renferme la matière à gazéifier est chauffée à une haute température et qu'on fait passer le courant de gaz d'éclairage surchauffé également à une température très élevée, dans une partie de l'appareil, à travers la matière à distiller. La gazéification se fait dans ce cas très facilement. Le surchauffage de la chambre de distillation et celle du courant de gaz a lieu par les gaz produits par la combustion de combustibles spéciaux (coke, charbon, bois) activé par un courant d'air insufflé.

Perfectionnements relatifs au traitement des combustibles et à la récupération des sous-produits, par Dr Naef, rep par Chassevent. — (Br. 309913. — 13 avril 1901. — 11 juillet 1901.)

Objet du brevet. — Invention ayant pour objet des procédés et appareils à grand rendement pour distiller les combustibles avec une grande économie ; — 2° Pour utiliser la quantité de matières volatiles du combustible, excédant celle qui est nécessaire, en mettant en pratique des opérations telles que la carbonisation, etc., avant que le charbon soit soumis à cette opération ; — 3° Récupérer les sous-produits tels que les hydrocarbures liquides, l'ammoniaque et le gaz de l'excès des matières volatiles et produire un gaz riche, tel que le gaz d'éclairage ou le gaz à l'eau à l'aide de l'excès des matières volatiles ; — 4° Utiliser la chaleur perdue des chaudières et des foyers ou fours ; — 5° augmenter le rendement et changer les propriétés physiques du charbon. On peut effectuer le traitement dans des cylindres tournants de préférence inclinés. Pour augmenter la proportion d'ammoniaque, il est avantageux d'ajouter de la vapeur avec le gaz pendant le traitement.

Combustible sans fumée pouvant être rebrûlé plusieurs fois, par von Hazdebrand, rep. par Brandor. — (Br. 311348. — 31 mai 1901. — 12 septembre 1901.)

Objet du brevet. — Combustible composé de terre, charbon, poix, soufre, sulfate de magnésium, sulfate de soude. Chaux et oxyde de fer ou pyrite.

Description. — On mélange : terre 442,5 kil. par tonne, charbon (de préférence poussier de houille) 442.5, poix 25, soufre ou acide sulfurique 10, sulfate de magnésium 25, sulfate de sodium 2,5, chaux ou sels calcaires 50, sulfate de fer ou pyrite, 2,5.

Procédé et appareil destiné à la fabrication de gaz pour l'éclairage et le chauffage et autres usages, par Schill, rep. par Assi et Genès. — (Br. 311487. — 4 juin 1901. — 16 septembre 1901.)

Objet du brevet. — Procédé de fabrication de gaz caractérisé par les phases suivantes : 1° Combustion du combustible dans un générateur ; — 2° Injection d'air sous le combustible cru, chassant les produits gazeux de la combustion vers le bas ; — 3° Arrivée d'air supplémentaire faite de préférence dans le conduit qui fait communiquer les générateurs et le régénérateur afin de compléter la combustion ; — 4° Ascension des produits gazeux à travers le régénérateur qui présente des empilages internes réfractaires dont la partie inférieure est en briques réfractaires et la partie supérieure de préférence en métal ; — 5° arrosage avec de l'eau de l'empilage supérieur fortement chauffé du régénérateur et entraînement vers le bas de la vapeur ainsi engendrée ; — 6° évacuation du reste des produits gazeux de la combustion par la vapeur engendrée par la pluie d'eau dans le régénérateur ; — 7° passage de bas en haut de la vapeur surchauffée du régénérateur à travers le combustible transformé en coke et le combustible cru dans le générateur ; — 8° décomposition de la vapeur surchauffée en ses éléments ; — 9° distillation destructive pour la formation de vapeurs, du combustible cru par les gaz ascendants et 10° formation de nouveaux produits gazeux par le mélange des vapeurs avec les gaz ascendants.

Briquettes de charbon exemptes d'agglutinant terreux et résineux, par Faucheur, industriel à Bruxelles. — (Br. 313038. — 30 juillet 1901. — 20 novembre 1901)

Objet du brevet. — Briquettes composées de charbon de mélasse et de pétrole.

Description. — On prend 80 % de poussière de charbon, 17 % de pétrole et 3 % de mélasse que l'on mélange intimement et moule en briquettes.

MATÉRIAUX DE CONSTRUCTION

Procédé de préparation de la chaux complètement éteinte, par Société Wachtel et Cie, rep. par Chassevent. — (Br. 306446. — 20 décembre 1900. — 22 mars 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à soumettre à l'extinction dans des chaudières à haute pression un mélange de pâte de chaux colloïdale (chaux de four) et d'hydrate de chaux sec.

Améliorations dans la fabrication des pierres artificielles, par Thaarup et Dahlmann, à Copenhague (Danemarck). — (Br. 306736. — 6 décembre 1900. — 3 avril 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à préparer à froid de la pierre artificielle.

Description. — On fait une solution à 33° Bé de chlorure de magnésium et 2 parties de magnésite, 4 parties de sable, gravier ou autre matière. On coule dans des moules en verre lisse ou non et l'on fait sécher à 65° C. Fahrenheit, pendant 24 heures. Le produit durci est encore exposé durant 24 heures pour le faire durcir complètement. On peut additionner de matières colorantes et obtenir des dessins sur cette pierre en traçant au pinceau en forme de pointillé des dessins faits avec une solution composée de 5 parties de magnésite, 2 parties de chlorure de magnésium, de la matière colorante et de l'eau en quantité telle que la liqueur marque 33° Bé ou qu'elle soit plus fluide.

Matériaux modernes de construction et leur mode de fabrication, par Biehler, rep. par Fayollet. — (Br. 306869. — 5 janvier 1901. — 13 avril 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à mélanger pour faire des agglomérés du ciment, de la chaux, du calcaire, de la silice, du granit ou du verre pulvérisé additionné de fluosilicate ou de silice gélatineuse.

2° Pour briques, tuiles, etc., on prend silice argileuse ou non, sable siliceux, chaux grasse hydraulique, et facultativement verre pulvérisé, de la pouzzolane, ou des colorants. On malaxe avec du fluosilicate ou de la silice gélatineuse.

Description. — *Exemple.* — 1° *Pour agglomérés.* On prend : 125 à 200 kilogrammes de ciment broyé, 50 de chaux pulvérisée, ensemble, ou chaux seule 200 à 300, ciment seul 150 à 200, ou enfin chaux 125 à 200 et ciment 50, ensemble. On mélange avec calcaire broyé 1 000 litres, seul ou calcaire broyé 980 litres, et silice broyée au sable siliceux 20 litres, ensemble, et facultativement avec granit broyé 10 litres, ou verre pulvérisé 2 litres avec addition de solution aqueuse contenant environ 3 à 15 % d'un fluosilicate à 40° Bé ou de silice gélatineuse ; — 2° *Pour briques.* On prend chaux 50 à 150 kilogrammes, mélange avec silice ou sable siliceux, 1 000 litres seul et facultativement additionné de verre pilé 2 litres, pouzzolane 10 litres et solution contenant 5 à 15 % de fluosilicate à 40° Bé. Mouillage ultérieur avec solution aqueuse contenant 4 1/2 % d'alun, 3 % de savon et 3 % de gélatine.

Produit industriel imitant le bois, le marbre, les pierres, les verreries rubanées jaspées, etc., dit : « Bois-cérame », par Olivier, rep. par Blétry. — (Br. 306895. — 7 janvier 1901. 15 avril 1901.)
Objet du brevet. — Procédé consistant à mélanger ensemble de la sciure de bois et une solution de viscose à 25 % de cellulose.

La Porphyrine, nouvelle pierre artificielle, par Berthaut, rep. par Good. — (Br. 307140. — 15 janvier 1901. — 20 avril 1901.)
Objet du brevet. — Procédé consistant à mélanger du verre pulvérisé en grains de différentes grosseurs avec un agglomérant.
Description. — On prend 3 % d'agglomérant formé de silicate de potassium, 11 parties, sulfate de baryum 22 parties. On ajoute 77 % de verre concassé.

Nouveau mastic à base de pierre dolomie calcinée, par Touya, rep. par Matray. — (Br. 307263. — 11 janvier 1901. — 25 avril 1901.)
Objet du brevet. — Marbre formé de chlorure de magnésium rendu liquide par exposition à l'air et de dolomie calcinée.

Perfectionnements apportés à la fabrication des ciments d'oxychlorure et à leur mode d'emploi, par Tribes. — (Br. 307316. — 22 janvier 1901. — 25 avril 1901.)
Objet du brevet. — Procédé consistant à additionner les ciments de fluosilicate, principalement de fluosilicate de magnésium.
Description. — On fait une solution à 30° Bé de chlorure de magnésium, on y verse 5 parties de fluosilicate de magnésium et on filtre pour séparer le précipité, lequel sert à la fabrication du ciment qui n'est plus hygrométrique.

Nouveau badigeon ou peinture minérale, ignifuge, antiseptique et résistant aux acides, par Tribes. — (Br. 307588. — 29 janvier 1901. — 3 mars 1901.)
Objet du brevet. — Oxychlorure de magnésium formé avec un silicate alcalin additionné de magnésie puis de chlorure de magnésium.

Procédé de fabrication d'une matière isolante imperméable à la vapeur réfractaire et hydrofuge inattaquable aux acides, par Stocker et Zander, rep. par Blétry. — (Br. 308561. — 27 février 1901. — 4 juin 1901.)
Objet du brevet. — Procédé consistant à dissoudre 3 parties de potasse caustique dans 20 parties d'eau. On fait dissoudre 0,25 gr. de borax puis on ajoute de la lardite jusqu'à consistance sirupeuse. On laisse reposer 24 heures. On additionne ensuite de 2 parties d'alun et 1 à 3 parties de magnésie calcinée et, finalement, une petite quantité de chlorure de calcium et 3 parties de matière grasse (cire du Brésil).

Procédé de fabrication d'un enduit isolant absolument hydrofuge et facile à poser, par Zimmer, rep. par Nauhardt. — (Br. 308978. — 15 mars 1901. — 15 juin 1901.)
Objet du brevet. — Procédé consistant à mélanger 3 à 4 parties d'huile de coton, 1 partie de goudron et de la soude en quantité suffisante pour saponifier l'huile. On chauffe à 200° pendant 40 à 50 heures en faisant traverser la masse par un courant d'air. Pour employer ce produit on dissout et on étend la dissolution sur l'objet à isoler.

Procédé de fabrication de ciments et chaux, hydrauliques artificielles, peu alumineux, par Leduc, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 310115. — 19 avril 1901. — 25 juillet 1901.)
Objet du brevet. — Procédé consistant à remplacer en totalité ou en partie l'argile des mélanges calcaires destinés à la fabrication de ciments par une certaine proportion de silice naturelle, telle que silice d'infusoires, dépôts volcaniques, glaise, tuffeaux, pierres mortes, pouzzolanes, etc. Cette addition a pour but d'abaisser la proportion d'alumine des ciments et chaux hydrauliques.

Matériaux de construction à base de silicate de magnésie, par Boad, rep. par Josse. — (Br. 310174. — 22 avril 1901. — 26 juillet 1901.)
Objet du brevet. — Mélanger 50 % de sable ou plus, 2,5 à 7,5 % de chaux, 5 % de silicate de magnésium.

Procédé pour la fabrication des pierres réfractaires en grès calcaires, par Boivie, rep. par Bert. — (Br. 310783. — 13 mai 1901. — 22 août 1901.)
Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter un mélange de chaux, de quartz et d'acide nitrique puis à chauffer à la vapeur.

Description. — On prend chaux 3 à 5 %, quartz 97 à 95 %, acide nitrique à 10 %, 150 litres qui sont ajoutées à 3 800 kilogrammes du mélange précédent. On moule et on soumet à l'action de la vapeur sous pression.

Procédé pour la fabrication des ciments, par Passow, rep. par Assi et Genès. — (Br. 310109. — 23 mai 1901. — 3 septembre 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à ajouter jusqu'à 5 % de calcaire pulvérisé aux laitiers pour faire des ciments.

Perfectionnements dans la fabrication des matériaux réfractaires, par Friswell et la The Britisch malite C° L., rep. par Chassevent. — (Br. 311133. — 24 mai 1901. — 4 septembre 1901.) — Patente anglaise de 14 ans, du 27 novembre 1900, n° 21496.)

Objet du brevet. — Procédé ayant pour but de remédier à l'inconvénient que présente la précipitation de la silice par l'action du bicarbonate de sodium sur les silicates, le bicarbonate n'agissant plus dès qu'il a perdu 60 % de son acide carbonique. Pour cela il suffit d'opérer en milieu carbonique, le bicarbonate est régénéré.

Procédé pour rendre les laitiers des hauts fourneaux propres à la fabrication des ciments, par Lœscher, rep. par Duvinage. — (Br. 311428. — 3 juin 1901. — 14 septembre 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à additionner de chaux le laitier. On reconnaît que la quantité de chaux est suffisante en fondant le laitier avec la chaux et en jetant une pincée dans de l'eau. Si le produit se transforme en laitier granulé, c'est qu'il est bon pour la fabrication du ciment.

Nouveau produit dénommé « Sidérolithe » pouvant être utilisé d'une façon générale pour toute construction, par Société de Lenchères et C°, rep. par Thirion. — (Br. 311842. — 17 juin 1901. — 30 septembre 1901.)

Objet du brevet. — Mélange de sels d'aluminium et de potassium simples ou doubles, de silice, d'oxyde de manganèse, de sulfate de chaux et de baryte, d'un carbure d'hydrogène extrait des houilles, des schistes de coaltar, bog-head, asphalte, bitume, liquide naturel ou artificiel, gravier. Les proportions varient avec le produit à obtenir.

Perfectionnements dans la fabrication des pierres artificielles, par Thorn, rep. par Armengaud aîné. — (Br. 311978. — 29 avril 1901. — 30 septembre 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à faire réagir l'acide carbonique sur de la chaux sous une pression de 2 kilogrammes par centimètre carré, en commençant et en augmentant progressivement pour atteindre 25 kilogrammes à la fin de l'opération. La pierre étant maintenue à 32° C.

Procédé pour obtenir du bois artificiel, par Helbing, rep. par Burgin. — (Br. 312170. — 27 juin 1901. — 30 septembre 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à mélanger de la tourbe lavée et fibreuse avec de la potasse et du sulfate d'alumine et à comprimer ensuite le mélange humide.

Procédé de déshydratation et de calcination des composés hydratés dans la fabrication du plâtre, par Cummer, rep. par Brandon. — (Br. 3013092. — 30 juillet 1901. — 20 novembre 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant d'abord à chauffer la matière brute jusqu'à ce que la déshydration ait commencé et ait été complétée partiellement et à compléter ensuite cette déshydratation par la chaleur propre de la matière.

Description. — On soumet la substance à l'action de la chaleur extérieure jusqu'à ce que la déshydratation ait commencé en l'exposant à la température de 1 500° ; puis on complète la déshydratation au moyen de la chaleur propre de la matière.

Mode de production d'un ciment hydraulique, par Michaelis, rep. par Thirion. — (Br. 308688. — 4 mars 1901. — 7 juin 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à mélanger intimement au lieu des silicates d'alumine, argiles employés dans la fabrication du ciment de Portland des minerais oxydés de fer, de manganèse ou de chrome, ou des scories de puddlage, des laitiers de forge ou des produits de déchets provenant du traitement de ces minerais ou des mélanges de ces substances avec de la chaux, de la roche calcaire, de la marne calcaire, de la craie, en y ajoutant au besoin de la silice ; à cuire la masse, au moins jusqu'à commencement de ramollissement, puis à pulvériser. On peut mélanger les produits au ciment ou une plus ou moins grande quantité de ciment de Portland ; et l'on cuit ensuite le mélange que l'on pulvérise. On obtient ainsi une série de ciments depuis le ciment de Portland, riche en aluminate de chaux, jusqu'au ciment sidérolithique sans alumine ou pauvre en alumine.

Ciment carburé, par Serre et Oulmière, à Castres (Tarn). — (Br. 308095. — 12 février 1901. — 18 mars 1901.)

Objet du brevet. — Mélanger 35 à 45 % de goudron, 8 à 15 % de chaux grasse éteinte, 45 à 55 % d'argile et pendant le chauffage ajouter 35 à 50 % de sable grossier.

PRODUITS CHIMIQUES. — ELECTROCHIMIE

Procédé pour la production de nouvelles bases aromatiques, par Erdmann, rep. par Chassevent. — (Br. 303772. — 17 septembre 1900. — 13 décembre 1900.)

Objet du brevet. — Procédé ayant pour but la préparation de nouvelles bases résultant de l'action sur l'aldéhyde formique d'anhydrobases isomères des composés anhydroformaldéhydiques des bases aromatiques (*Tollens Ber.*: XVII, p. 657 ; XVIII, p. 3302. *Beilstein-Handbuch*, 3e édit., XI, p. 442-509) —

obtenues au moyen de l'acide acétique. Les bases isomères ou intermédiaires s'obtiennent en faisant réagir l'acide acétique concentré sur les dérivés anhydroformaldéhydiques à une température ne dépassant pas 25° C. L'auteur les dénomme composés 1-anhydroformaldéhydiques. On les transforme en bases nouvelles par l'action de l'aldéhyde formique à la température ordinaire et en solution acide. Ces nouvelles bases forment des laques avec certains colorants directs.

Description. — Exemple. — Production de la 1-anhydroformaldéhyde aniline. Dissoudre 30 parties d'anhydroformaldéhyde aniline dans 60 parties d'acide acétique glacial en agitant vivement et en évitant de dépasser 25° C. On laisse reposer 12 heures, et on fait couler la solution claire rouge jaunâtre dans 900 parties d'eau. On lave le précipité. Poudre jaune fusible à 120° C. On prend 30 parties de cette base, on la dissout dans 60 parties d'acide acétique glacial, on ajoute 30 parties en volume d'acide chlorhydrique concentré, 60 parties en volume d'eau, 10 parties d'une solution aqueuse d'aldéhyde formique à 40 %. Le produit s'épaissit, on laisse 12 heures en repos, on reprend par 900 parties d'eau chaude et on alcalinise par du carbonate de sodium. On fait bouillir, la base se précipite en poudre. On filtre, presse et sèche à 100° C. Produit soluble dans l'acide chlorhydrique dilué.

Nouveau procédé de fabrication du camphre, par The Ampère Electro Chemical C°, à Jersey City (Etat de Jersey, Etats-Unis d'Amérique), rep. par Hildebrand. — (Br. 303812. — 17 septembre 1900. — 15 décembre 1900.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à faire agir l'acide oxalique sur la térébenthine.

Description. — On mélange 5 parties de térébenthine anhydre avec 5 parties d'acide oxalique anhydre, et on chauffe le mélange dans un récipient convenable à une température inférieure au point d'ébullition de la térébenthine, soit 120 à 130° C. Il se fait du bornéol et des éthers oxalique et formique, du camphre et des composés polymérisés. On traite par un alcali caustique, tel que la chaux en excès pour séparer les éthers de bornéol formés, de sorte que l'on obtient un mélange de camphre et de bornéol. On distille à la vapeur, puis on oxyde par le bichromate et l'acide sulfurique le mélange épuré de bornéol et de camphre.

Procédé de fabrication de dérivés de la naphtaline contenant de l'azote, par Compagnie parisienne de couleurs d'aniline, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 303923. — 20 septembre 1900. — 20 décembre 1900.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à obtenir des dérivés azotés de la naphtaline, peut-être des corps du genre nitrosophénol ou quinonoxime solubles dans les alcalis, en traitant par ces derniers les dérivés tri et tétranitrés de la naphtaline.

Description. — Exemple. — 100 parties de trinitronaphtaline sont chauffées au bain-marie avec 1 000 parties de soude caustique à 20 % en remuant bien. La réaction a déjà lieu à 40° C, mais elle est plus vive à une température plus élevée. Le dérivé trinitré se dissout peu à peu avec coloration brune. On précipite enfin par l'acide chlorhydrique.

Nouveau procédé de production de l'amidon de riz avec les brisures de riz ou de maïs, par Lecomte, à Estaires (Nord). — (Br. 303930. — 27 décembre 1900. — 20 décembre 1900.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter les brisures pendant 15 à 18 heures par une solution de soude caustique au cinq millième ou au cinq millième et demi et pendant 19 à 22 heures pour le riz entier.

Nouvelle matière (émeri artificiel) propre à polir ou à user et son mode de fabrication, par Général Electro-Chemical C°, rep. par Hildebrand. — (Br. 303944. — 21 septembre 1900. — 20 décembe 1900.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à fondre au four électrique la bauxite et à la laisser refroidir lentement. On obtient ainsi des cristaux un peu plus durs que le corindon.

Procédé de production du permanganate de potassium à l'aide de l'ozone, par Société anonyme des produits Bayer, rep. par Thirion. — (Br. 303952. — 21 septembre 1900. — 21 décembre 1900.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à faire passer un courant d'air chargé d'ozone dans une solution de manganate de potassium. On peut employer des solutions concentrées fortement alcalines.

Description. — On fait passer un courant d'air chargé d'ozone et exempt d'acide carbonique dans une solution de 250 kilogrammes de manganate de potassium, dans 1 000 litres d'eau à une température de 40° C. jusqu'à ce que la couleur vire au rouge et que les contours sur du papier à filtre ne soient plus colorés en vert.

Préparation des chlorates et perchlorates par électrolyse, par Charles Girard, rep. par Thirion. — (Br. 303962. — 22 septembre 1900. — 21 décembre 1900.)

Objet du brevet. — Procédé consistant dans l'addition de 8 à 10 % de chromate ou de bichromate, ou autre sel de lithine dans le bain électrolytique. La lithine empêche l'attaque du platine et l'encrassement des électrodes.

Procédé de préparation des hydrates de peroxyde de calcium, de baryum, de magnésium, etc., par Jaubert, rep. par de Mestral. — (Br. 304107. — 27 septembre 1900. — 28 décembre 1900.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à jeter dans l'eau des comprimés de bioxyde de sodium avec des hydrates de chaux, etc.

Description. — Exemple. — On prend 74 parties de bioxyde de sodium, 78 parties de chaux hydratée sèche que l'on comprime en quantité de 500 grammes. On recueille le bioxyde calcium en jetant 500 grammes de comprimé dans 5 litres d'eau additionnés de 1 kilogramme de glace. On filtre, on lave et on recueille le bioxyde.

Préparation de chlorures et anhydrides d'acides carboniques, par Chemische Fabrik von Heyden Actiengesellschaft, rep. par de Mestral. — (Br. 304117. — 28 septembre 1900. — 28 décembre 1900.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à faire agir les chlorures d'acides sulfoniques sur les sels correspondants d'acides carboxyliques desséchés :

$$C^6H^5SO^2Cl + CH^3COONa = CH^3COCl + C^6H^5SO^3Na$$
$$C^6H^5SO^2Cl + 2CH^3COONa = (CH^3CO)^2O + C^6H^5SO^3Na$$

On emploie les quantités moléculaires indiquées par les équations ci-dessus.

Description. — Exemple. — 382 parties en poids du chlorure de l'acide paratoluènesulfonique sont bien mélangées et chauffées avec 164 parties d'acétate de sodium desséché. Le chlorure acétique distille.

2° 382 parties en poids du chlorure d'acide paratoluènesulfonique sont intimement mélangés avec 328 parties d'acétate de sodium desséchés et chauffés au réfrigérant à reflux. On obtient ainsi l'anhydride acétique.

Procédé de fabrication économique du phosphore, par Frontin, chimiste, 12, rue Palloy, à Clichy (Seine). — (Br. 304164. — 1er octobre 1900. — 19 décembre 1900.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à faire passer du sulfure de carbone sur du phosphate de chaux chauffé au rouge ou des vapeurs de soufre sur le dit phosphate mêlé de charbon Il se fait du sulfure de calcium et du phosphore.

Procédé pour la fabrication du phosphate de chaux et des aluminates alcalins par le phosphate d'alumine, par Frontin. — (Br. 304165. — 1er octobre 1900. — 29 décembre 1900.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à faire bouillir le phosphate d'alumine avec de la chaux dans la proportion de 3 parties de cette dernière pour 1 partie d'acide phosphorique.

Production de l'acide acétylphénylglycine-o-carboxylique, par Badische Anilin und Soda Fabrik, rep. par Blétry. — (Br. 304178. — 1er octobre 1900. — 29 décembre 1900.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter l'acide phénylglycine-o-carbonique par l'anhydride acétique en solution neutre ou additionné d'acétate de sodium ou mieux encore en solution alcaline.

Description. — Exemple. — Dissoudre 240 kilogrammes de sel neutre de sodium de l'acide phénylglycine-o-carboxylique dans 1.000 litres d'eau en refroidissant et en agitant bien. Introduire 120 kilogrammes d'anhydride acétique, après repos d'une heure on précipite l'acide acétylphényl-o-carboxylique par l'acide sulfurique à 40° Bé.

Procédé pour la fabrication du celluloïd, par Zühl, rep. par Marillier et Robelet. — (Br. 304348. — 10 octobre 1900. — 7 janvier 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter la cellulose nitrée avec les acides acétiques des phénols ou des naphtols, les anhydrides ou leurs éthers.

Description. — Exemple. — On traite 5 kilogrammes de nitrocellulose par 2 kilogrammes d'anhydride acétique (??) de naphtol.

Procédé industriel de fabrication de la crème de tartre, par Baldy, rep. par Josse. — (Br. 306839. — 4 janvier. — 13 avril 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter les fûts de vin avec une lessive de soude concentrée et à froid pendant 4 ou 5 jours. La solution est décolorée par l'hypochlorite de soude, enfin on traite par l'acide chlorhydrique ou sulfurique étendu. Il se précipite de la crème de tartre.

Procédé et appareil perfectionné pour l'électrolyse, par The National Electrolytic Company, rep. par Brandon. — (Br. 306892. — 7 janvier. — 15 avril 1901.)

Objet du brevet. — Perfectionnement basé sur ce fait que la réaction de l'hydrogène sur le chlore pour faire de l'acide chlorhydrique dans la préparation électrolytique du chlorate de potassium, ne se produit pas à un degré relativement préjudiciable, quand on maintient le pourcentage de chlorate de potassium à un point peu élevé par un écoulement continu de la solution à travers l'élément et que, comme conséquence, les électrodes métalliques peuvent être employées à proximité immédiate les unes des autres. Ce procédé permet l'emploi d'un courant de forte intensité et de faible voltage. L'élément dans lequel ces électrodes sont contenues présente nécessairement une faible capacité cubique, puisque cette dernière peut être plus grande, en proportion de la surface d'électrode, qu'il ne le faut pour alimenter ou nourrir convenablement les électrodes par l'action de la diffusion.

Procédé de production d'un composé de plomb oxydé, par Lee Bake, à Reigate Surrey (Angleterre), rep par Matray. — (Br. 306927. — 8 janvier 1901. — 16 avril 1901.)

Objet du brevet. — Procédé de production d'un oxyde de plomb consistant à traiter du plomb fondu par une solution de nitrate alcalin à base soluble dans une chambre ayant une température convenable.

Description. — Exemple. — On ajoute graduellement à une tonne de plomb fondu 45 à 50 litres d'une solution de nitrate alcalin à 5 %. La chambre étant maintenue à 700° Fahrenheit environ.

Sel de nickel perfectionné et procédé pour le produire, par Frash, à Hamilton Ontario (Canada), rep. par Matray. — (Br. 306930. — 8 janvier 1901. — 16 avril 1901.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation d'un sel ammoniacal de nickel contenant 6 équivalents d'ammoniaque obtenu en faisant absorber du gaz ammoniaque a une solution d'un sel de nickel, sulfate ou chlorure, etc. Ce sel est précipité par le chlorure de sodium dans lequel il est insoluble. Il convient très bien au nickelage.

Le Propriétaire-Gérant : Dr G. QUESNEVILLE.

SAINT-AMAND (CHER). — IMPRIMERIE SCIENTIFIQUE ET LITTÉRAIRE, BUSSIÈRE.

BREVETS CONCERNANT LES MATIÈRES COLORANTES AU POINT DE VUE DE LEURS APPLICATIONS A LA TEINTURE

Analysés par MM. Wahl, Thabuis et Jandrier

A. — BREVETS ALLEMANDS ACCORDÉS PAR L'OFFICE DE BERLIN

Analysés par M. Wahl

Préparation de dérivés sulfoniques des colorants anthracéniques, par la Badische Anilin und Sodafabrik. — (Br. allemand 121685. — 2 avril 1899 : Addition au brevet 116546. — 19 octobre 1898.)

La méthode consiste à traiter la diamidoanthraquinone 1,5 ou la diamidoanthraquinone brute par le chlore, condenser avec les amines primaires le produit obtenu, à sulfoner ensuite.

Voir le brevet anglais 5459 se rapportant au même sujet (1).

Préparation de dérivés hydroxylés des acridines, par Léopold Cassella, à Francfort. — (Br. allemand 121686. — 30 novembre 1900.)

L'action des acides minéraux sur le tétra-amidoditolylméthane fournit la 2,7 diamido, 3,6 diméthyl-acridine. Celle-ci par l'action plus énergique des acides est susceptible d'échanger ses groupes amidés par des groupes hydroxylés et fournit ainsi la 2,7 amidooxy et la 2,7 dioxy, 3,6 diméthyl-acridine. On peut arriver à ces produits en soumettant directement le tétraamidoditolylméthane à l'action énergique des acides. La série des réactions qui se passent est la suivante :

Ce brevet est identique au brevet anglais n° 23419 de 1900. On y trouvera les conditions expérimentales.

Préparation de colorants bleus du triphénylméthane, solides aux alcalis, par J. R. Geigy, à Bâle. — (Br. allemand 121836. — 18 décembre 1900.)

On condense l'hydrol monosulfoné avec la m-chloro diméthyl ou diéthylaniline et on oxyde le leucodérivé ainsi obtenu. L'acide sulfonique de l'hydrol se prépare en oxydant l'acide monosulfonique du tétraamidodiphénylméthane.

Préparation de colorants bleus pour mordants dérivés des nitrosodialkyl-m-amidophénols, par F. Schaar-Rosenberg, à Lübeck. — (Br. allemand 121610. — 11 juillet 1899.)

Les dérivés nitrosés des dialkylmétaamidophénols sont chauffés en solution acétique avec des sels d'amines ou de phénols ou leurs produits de substitution sauf cependant ceux renfermant un groupe carboxyle en ortho par rapport au groupe OH.

Préparation d'un colorant soufré teignant le coton sans mordant, par l'Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation. — (Br. allemand 121462. — 1er novembre 1900.)

La dinitro chloro-oxydiphénylamine ayant pour formule :

chauffée en solution aqueuse bouillante avec du soufre et des sulfures alcalins, donne un colorant teignant le coton sans mordant en nuances violet noir.

Préparation d'un colorant soufré direct dérivé de l'azimidonitrobenzène, par l'Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation, à Berlin. — (Br. allemand 121463. — 27 novembre 1900.)

Consiste à chauffer avec le soufre et les sulfures alcalins l'azimidonitrobenzène décrit dans Beilstein (t. IV, p. 1142.)

Le produit teint le coton non mordancé en vert olive très solide.

(1) *Moniteur scientifique* 1901, brevets, p. 258.

Préparation d'acides m-amidotolyloxaminesulfoniques, par la Schoellkopf, Hartford, et Hanna C°, à Buffalo (Amérique). — (Br. allemand 121746. — 24 juillet 1900.)

On prépare ces acides oxaminesulfoniques en traitant l'acide métatoluylènediaminesulfonique par l'acide oxalique en excès :

CH^3 ; SO^3H — ring — AzH^2 ; AzH^2

Il se forme un acide métaamidotolyloxaminesulfonique d'après la réaction :

$$C^6H^2(CH^3)\begin{cases}(AzH^2)^2 \\ SO^3H\end{cases} + \begin{matrix}COOH \\ | \\ COOH\end{matrix} = H^2O + C^6H^2(CH^3)\begin{cases}AzH - CO - COOH \\ AzH^2 \\ SO^3H\end{cases}$$

Cette réaction s'applique aussi bien à l'acide isomère 1, 2, 6, 4. Les deux acides oxamiques donnent des composés diazoïques stables.

Préparation de colorants basiques rouges ou violets, par les Farbenfabriken Bayer, à Elberfeld. — (Br. allemand 121837. — 21 juillet 1900.)

Procédé consistant à condenser les amidocétones alkylées ou non du type de la p-amidobenzophénone, de la thiokétone, avec de l'α-méthylindol. Les mêmes colorants s'obtiennent encore en condensant les alkylbenzhydrols avec le méthylindol et oxydant la leucobase.

Procédé de réduction des composés azoïques, par C. F. Bœhringer et Söhne, à Waldhof. — (Br. allemand 121835. — 27 mars 1900 : Addition au brevet 116942. — 24 mai 1899.)

On réussit à réduire les azoïques en amines quand on les soumet à l'électrolyse avec une cathode en étain ou bien avec une cathode inattaquable mais en ajoutant dans ce cas un sel d'étain à l'électrolyte.

Voir aussi le brevet anglais 13542. *Moniteur scientifique* 1900, brevets, p. 96.

Procédé électrolytique pour la préparation de dérivés azo et hydrazoïques, par les Farbenfabriken Bayer et C°, à Elberfeld. — (Br. allemand 121899. — 24 novembre 1899.)

Les composés nitrés se laissent aisément réduire électrolytiquement en dérivés azoïques ou hydrazoïques quand on emploie comme liquide cathodique une solution alcaline d'un métal comme le zinc, l'étain, le plomb, etc., que l'on ajoute au nitré à réduire. Le métal de la cathode peut être soit du fer, du nickel, du platine ou encore, le même métal que celui qui se trouve dans la solution alcaline. L'anode est séparée par un diaphragme et peut être soit en charbon ou en platine.

Préparation électrolytique des azoïques et des hydrazoïques, par Bayer et C°, à Elberfeld. — (Br. allemand 121900. — 1[er] décembre 1899 : Addition au brevet 121899 précédent.)

La réduction électrolytique des dérivés nitrés se fait de la façon suivante : on soumet à l'électrolyse le dérivé nitré mis en suspension dans une liqueur alcaline aqueuse, en employant comme cathode un métal dont l'oxyde est soluble dans les alcalis. Les alcalis caustiques peuvent naturellement être remplacés par des sels susceptibles de fournir de l'alcali à l'électrode négative lors du passage du courant.

Préparation électrolytique de la benzidine, par Walther Löb, à Bonn. — (Br. allemand 122046. — 16 novembre 1900 : Addition au brevet 116467. — 31 mai 1900.)

Le procédé employé jusqu'ici, qui consistait à soumettre l'azoxybenzène à la réduction électrolytique en solution sulfurique, peut être de beaucoup amélioré si on opère l'électrolyse en solution chlorhydrique au moyen d'une cathode en étain, ou au moyen d'une cathode inattaquée, mais en ajoutant alors du chlorure d'étain à l'électrolyte.

Préparation de produits de condensation des périnaphtylènediamines et de l'acétone, par la Badische anilin und Sodafabrik. — (Br. allemand 122475. — 23 juin 1900.)

Quand on traite les périnapthylènediamines par l'acétone en solution faiblement acide, il se forme des produits de condensation qui ne sont pas décomposés par les acides étendus.

Les propriétés des nouveaux dérivés diffèrent notablement des premiers : ainsi, l'acide $\alpha_1\alpha_4$ naphtylènediamine α_2 sulfo se combine aux diazoïques pour donner des colorants qui sont très altérables, tandis que les produits de condensation acétoniques donnent des colorants stables.

Préparation de mésochloro et mésobromoacridine, par Kalle et C°, à Biebrich. — (Br. allemand 122607. — 19 juin 1900.)

La thioacridine décrite dans le brevet 120586 se laisse facilement transformer par le pentachlorure de phosphore ou par le brome et le phosphore rouge, en la mésochloro ou mésobromoacridine.

Préparation d'un produit de condensation soluble dans les alcalis, dérivé de la dinitronaphtaline $\alpha_1\alpha_4$ et des phénols, par Meister Lucius et Brüning, à Hœchst. — (Br. allemand 122476. — 21 août 1900.)

La dinitronaphtaline $\alpha_1\alpha_4$, chauffée avec un sel alcalin du phénol, en solution aqueuse concentrée, fournit un produit de condensation soluble dans les alcalis. Par exemple, l'$\alpha_1\alpha_4$ dinitronaphtaline chauffée avec le crésol et la soude donne un composé brun noir soluble dans la soude. Le phénol, la résorcine, le β-naphtol etc. agissent de même.

Les produits ainsi obtenus doivent servir à préparer des colorants soufrés.

Préparation de dérivés sulfocyanés des o et p-dinitro-oxydiphénylamines, par la BADISCHE ANILIN UND SODAFABRIK. — (Br. allemand 122569. — 23 août 1900.)

Ces produits s'obtiennent en faisant agir des sulfocyanures sur la dinitro m-dichlorobenzine et condensant ensuite le dérivé dinitrochlorosulfocyané ainsi obtenu avec les amido phénols : Ces composés répondent à la formule générale :

S — C ≡ Az ; O^2Az — ; — X ; AzO^2

dans laquelle X représente le reste amidophénol, ils doivent servir à la préparation de matières colorantes soufrées.

Préparation de colorants disazoïques secondaires dérivés de la p-tolyl $\alpha_1\alpha_4$ naphtylaminesulfonique, par les FARBENFABRIKEN BAYER et C°. — (Br. allemand 122065. — 15 mai 1892 : Addition au brevet 118655. — 2 avril 1892.)

On obtient des colorants disazoïques secondaires en combinant l'acide p-tolyl $\alpha_1\alpha_4$ naphtylaminesulfonique avec les disazoïques préparés au moyen des amines sulfonées ou carboxylées et l'acide de Clève.

Préparation de colorants disazoïques secondaires dérivés des acides α_1-α_4 alkylnaphtylaminesulfoniques, par les FARBENFABRIKEN BAYER. — (Br. allemand 122066. — 11 juillet 1895 : Addition au brevet 118655. — 2 avril 1892.)

On combine les diazoïques des amines ou de leurs dérivés carboxylés ou sulfonés avec les acides α_1-naphtylamine β_3 ou β_4 sulfoniques, diazote le produit intermédiaire et le combine a l'acide alkyl-α_1-naphtylamine α_4-sulfonique.

Préparation de matières colorantes disazoïques primaires dérivées de la α_1-β_2 naphtylènediamine β_3-sulfonique, par KALLE et C°, à Biebrich. — (Br. allemand 122149. — 21 septembre 1900 : Addition à 96669. — 1[er] mai 1897.)

On fait agir des diazoïques simples sur les colorants du type R — Az = Az — $\alpha_1\alpha_2$ naphtylènediamine β_3 sulfonique dans lesquels R représente le reste d'une amine aromatique. Les diazoïques ainsi obtenus teignent la laine sur bain acide.

Préparation de colorants disazoïques noirs, par l'AKTIENGESELLSCHAFT FÜR ANILINLABRIKATION. — (Br. allemand 122288. — 15 février 1899 : Addition au brevet 101274. — 24 janvier 1897.)

On obtient des colorants disazoïques noirs en combinant le diazoïque du dérivé dont la constitution est exprimée par :

AzH^2 — ⬡ — AzH — ⬡ — OH ; SO^3H ; COOH

avec l'α-naphtylamine, rediazotant le produit intermédiaire et le recombinant avec les naphtols ou leurs acides sulfoniques.

La matière première est obtenue en combinant l'acide p-amidosalicylique ou l'acide o-amidocrésotinique avec l'acide p-nitro o-sulfochlorobenzène.

Remarque. — Pour les détails, brevet anglais 10844 de 1900. (*Moniteur scientifique*, 1900, brevets p. 265.)

Préparation de colorants disazoïques secondaires dérivés de l'acétyl p-amidobenzol azo-α-naphtylamine, par LEVINSTEIN LIMITED, à Manchester. — (Br. allemand 122457. — 16 janvier 1900.)

L'acétyl p-amidobenzène azoamido α-naphtaline est diazotée et combinée avec un acide naphtolsulfonique R ou bien l'acide de Schäffer, puis le groupement acétyle est saponifié.

Les colorants ainsi obtenus teignent la laine en noir intense, solide aux agents atmosphériques et au lavage.

Préparation d'éthers des rhodols, par Léopold CASSELLA, à Francfort. — (Br. allemand 122289. — 1[er] février 1900 : Addition au brevet 108419. — 30 avril 1897.)

Le procédé consiste à condenser les acides dialkylamidooxybenzoylbenzoïques avec les éthers de la résorcine.

Procédé de préparation de colorants de la série des phtaléines teignant sur mordants, par Léopold CASSELLA, à Francfort. — (Br. allemand 122352. — 26 juillet 1900.)

Ces colorants ayant des propriétés à la fois acides et basiques se préparent par condensation d'acides amidooxybenzoylbenzoïques alphylés ou alkylés avec le pyrogallol, le tannin, l'acide gallique, l'acide gallamique, etc. Ces colorants teignent la laine et le coton mordancés en nuances violettes à bleues très solides.

Ces colorants présentent sur les bleus d'alizarine l'avantage d'être solubles dans le bain de teinture acide, tout en possédant une solidité égale.

Préparation de colorants substantifs dérivés des sulfocyanures de la dinitro oxydiphénylamine, par la BADISCHE ANILIN UND SODAFABRIK. — (Br. allemand 122605. — 23 août 1900.)

En faisant agir dans des conditions bien déterminées les sulfocyanures sur la dinitro m-dichlorobenzène, on peut remplacer les deux atomes de chlore par le radical sulfocyanogène. Ces dérivés sulfocyanés, traités par les amidophénols, échangent un groupe SCAz contre le noyau de l'amidophénol pour donner :

S — CAz ; AzO^2 — ; — X ; AzO^2

Ces composés ont déjà été décrits dans un brevet précédent n° 122569 (voir plus haut). Ils sont transformés en colorants directs gris verdâtre en les fondant avec le soufre et les sulfures. Mais les nuances ainsi

obtenues s'altèrent rapidement à l'air en devenant d'un bleu pur très solide aux acides, aux alcalis, à la lumière et au savon.

Préparation de colorants substantifs dérivés de la dinitrooxydiphénylamine, par la BADISCHE ANILIN UND SODAFABRIK. — (Br. allemand 122606. — 9 octobre 1900 : Addition à 122605. — 23 août 1900.)

Les thiophénols et les xanthogénates dérivés des dinitrooxydiphénylamines de la formule :

$$\mathrm{C_6H_2(AzO^2)_2(X)-SH} \quad \text{et} \quad \mathrm{C_6H_2(AzO^2)_2(X)-S-CS-OC^2H^5}$$

dans lesquels X représente le reste d'un amidophénol fournissent, à la fusion avec le soufre et les sulfures des colorants teignant le coton sans mordant en nuances gris verdâtre, devenant bleues par les agents oxydants alcalins.

Ces dérivés de la diphénylamine se préparent en faisant agir la dinitro m-dichlorobenzine sur 1 molécule d'amidophénol, puis sur 1 molécule d'un sulfhydrate ou d'un xanthogénate.

Il se forme d'abord :

$$\mathrm{C_6H_2(AzO^2)_2(X)-Cl}$$

dans lequel X représente un reste d'amidophénol.

On fait agir sur ces composés mis en suspension dans l'alcool, du sulfhydrate de calcium, ou un xanthogénate, ce qui a pour but de remplacer Cl par SH ou par S — CS — OR. Dans le cas des thiophénols, on peut simplifier et réunir leur préparation et leur transformation en colorants en une seule opération, en fondant le dérivé chloré avec du soufre et des sulfures alcalis [1].

Préparation de colorants noirs contenant du soufre, par J. R. GEIGY et Cᵒ, à Bâle. — (Br. allemand 122827 — 2 juin 1899.)

Procédé consistant à fondre les p-amidophénols avec des oxyazoïques et du soufre seuls en présence d'un véhicule comme par exemple la glycérine à 200°.

Préparation de colorants jaunes pour laine, par J. R. GEIGY. — (Br. allemand 122233. — 7 août 1900.)

On condense l'acide isatinesulfonique préparé par sulfonation de l'isatine avec les hydrazines aromatiques.

Préparation de colorants au moyen d'amidobenzylamines, par les FARBWERKE, MEISTER, LUCIUS et BRÜNING, à Hœchst. — (Br. allemand 122353. — 15 mai 1900.)

Les colorants du type du jaune mikado qui se préparent par l'action des alcalis sur le p-nitrotoluènesulfonique sont convertis soit en substance, soit sur fibre en nouveaux colorants par un traitement avec les sels de bases renfermant les groupes AzH — CH² ou AzR — CH².

Comme bases appartenant à ce type, on entend :

1° Les o et p-amidobenzylanilines obtenues d'après les brevets 87934, 104230, 105797, 108064 ;

2° L'anhydro p-amidobenzylalcool et ses dérivés et homologues ;

3° Les produits de transposition des anhydroformaldéhydeanilines sous l'influence des acides.

Remarque. — Dans le brevet anglais correspondant, n° 1760 de 1900, analysé dans le *Moniteur*, 1901, brevets, p. 255 cette réaction est décrite, comme étant générale pour tous les colorants renfermant des groupes amidés primaires ou secondaires, ou des groupes hydroxyles.

Ici il n'est question que des colorants du groupe du jaune mikado qui passent pour être des azoxystilbène sulfoniques.

Procédé de préparation de dérivés de la β-naphtylamine, par la BADISCHE ANILIN UND SODAFABRIK, à Ludwigshafen. — (DRP. 122570. — 11 septembre 1900.)

Les dérivés substitués à l'azote de la β-naphtylamine s'obtiennent en faisant agir, simultanément ou successivement, les sulfites alcalins et les amines sur les dérivés β-oxy ou β-amidés de la naphtaline. La réaction peut être schématisée ainsi :

$$\text{Napht. OH (ou napht. AzH}^2\text{)} + \text{Sulfite} = \text{Ether sulfureux-napht. OSO}^2\text{M}$$

$$\text{Ether sulfureux} + \text{AzH}^2\text{R} \longrightarrow \text{Napht. AzHR.}$$

Voir pour les détails le brevet anglais.

Préparation de matières colorantes sulfurées, noires, directes, par J. R. GEIGY et Cᵒ, à Bâle. — (DRP. 122826. — 30 mai 1399.)

Procédé consistant à fondre le mélange de p-amidophénol et d'amidoazobenzène ou amidoazotoluène dilué ou non par de la glycérine, avec du soufre à 200° environ. On obtient des colorants noirs directs.

---

(1) *Remarque.* — Le but de la préparation de ces composés : thiophénols, xanthates, sulfocyanates, est d'obtenir des matières premières pour la préparation de colorants soufrés, qui renferment déjà du soufre dans leur molécule : ce qui peut être avantageux.

B. — BREVETS FRANÇAIS

Analysés par M. Thabuis

Procédé pour la production d'un colorant bleu. — Certificat d'addition au brevet pris le 5 septembre 1900, par Manufacture Lyonnaise de matières colorantes, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 303524. — 3 octobre 1901. — 13 janvier 1902.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à préparer à l'état pur le produit bleu obtenu dans le brevet principal, par traitement de la cuite par les sulfites et bisulfites qui donnent avec les colorants obtenus des combinaisons solubles dans l'eau et facilement cristallisables.

Description. — On ajoute du bisulfite dans la cuite jusqu'à ce que l'auréole d'une pâte de la solution sur papier filtré ne se colore plus en bleu par l'hypochlorite, puis on filtre, on lave à fond et l'on traite le précipité par un peu d'eau et une solution de bisulfite. On laisse 12 heures en repos et l'on chauffe à 90°C. Le colorant bleu se dissout, les impuretés restent non dissoutes. On filtre, on laisse refroidir le composé bisulfitique cristallisé, et l'on précipite par le sel marin la partie restée en solution.

Procédé de fabrication de matières colorantes à mordants de nuance jaune-orange à rouge. — Certificat d'addition au brevet pris le 17 novembre 1900, par Compagnie Parisienne des couleurs d'Aniline, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 305491. — 22 août 1901. — 13 décembre 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant dans l'emploi de certains dérivés de l'o-amidophénol qui traités par le procédé du brevet principal donnent des colorants bleus. Ces produits sont les acides 3-amido-2 crésol-sulfo, 3-amido-4-crésol-5-sulfo, 3-amido-4-crésol-6-sulfo ainsi que les 3-amido-5-nitro-4-crésol, 2-amido-6-nitro-4-chlorophénol, 2-amido-4-chlorophénol-6 sulfo.

Procédé de production de produits substitués des colorants soufrés, par Société Anonyme des Produits Bayer. — Certificat d'addition au brevet pris le 28 novembre 1900. — (Br. 305800. — 31 août 1901. — 21 décembre 1901.)

Objet du brevet. — Emploi des acétamides monohalogénés comme agents alcoylants dans le procédé du brevet principal.

Procédé de production de nouvelles matières colorantes basiques. — Certificat d'addition au brevet pris le 11 février 1901, par Société Anonyme des produits Bayer, rep. par Thirion. — (Br. 308033. — 12 août 1901. — 4 décembre 1901.)

Objet du brevet. — Condensation en présence d'acides de la p-diamidobenzophénone et des composés alcoylés qui en dérivent ou de la thiocétone ou des auramines correspondantes avec les dérivés alcoylés dans le groupe amidé des dérivés de l'indol, le méthylindol, l'α phénylindol ou leurs dérivés alcoylés ou halogénés dans le noyau benzénique.

Production de colorants bleus teignant le coton sans mordant. — Certificat d'addition au brevet pris le 27 juin 1901, par Badische Anilin und Soda Fabrik, rep. par Blétry. — (Br. 308557. — 13 décembre 1901. — 23 avril 1902.)

Objet du brevet. — Emploi d'une solution alcoolique de polysulfure au lieu d'une solution aqueuse.

Description. — *Exemple :* On prend 25 kilogrammes de violet de méthylène, 150 kilogrammes d'alcool, 36-45 kilogrammes de tétrasulfure de sodium préparé avec 600 parties de monosulfure de sodium cristallisé et 260 parties de soufre. On chauffe à 120°C. jusqu'à ce qu'il n'y ait plus perte d'eau.

Production d'un colorant bleu de la série de l'anthracène. — Certificat d'addition au brevet pris le 29 mars 1901, par Badische Anilin und Soda Fabrik, rep. par Blétry. — (Br. 309503. — 6 décembre 1901. — 8 avril 1902.)

Objet du brevet. — Séparation de deux produits A et B du brevet principal consistant à traiter le colorant bleu en milieu alcalin par l'hydrosulfite de sodium ou d'autres réducteurs d'effet semblable, puis, à séparer sous forme de sel de sodium le dérivé hydrogéné dont la combinaison sodique est la moins soluble ; l'autre restant en solution. Production en quantité prépondérante du colorant A en fondant la β-amidoanthraquinone avec les alcalis caustiques, en présence d'oxydants ; ou du colorant B en fondant la β-amidoanthraquinone, avec les alcalis caustiques à basse température en présence d'agents réducteurs.

Même brevet. Certificat d'addition. — (Br. 309503. — 19 décembre 1901. — 30 avril 1902.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à chauffer à 330-350° ce qui donne un leuco-dérivé nouveau dont la solution bleue laisse déposer à l'air une substance brun-jaune. Il faut introduire la β-amidoanthraquinone à chaud ; il est bon d'ajouter des nitrates ou autres oxydants. Le colorant est soluble dans les réducteurs alcalins et teint le coton en bleu, jaunissant à l'air. En traitant la β-amido-anthraquinone par du chlorure d'aluminium anhydre, on obtient le colorant jaune. On peut isoler les deux dérivés du colorant jaune en le traitant par l'hydrosulfite en milieu alcalin ou réducteurs analogues. Production d'un mélange de colorants bleu et jaune par oxydation de la β-anthraquinone par les oxydants acides.

Procédé pour la production de matières colorantes pour coton. — Certificat d'addition au brevet pris le 10 mai 1901, par Chemische Fabriken vormals Weiler Ter Meer, rep. par Faber. — (310713. — 29 juillet 1901. — 23 novembre 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à faire bouillir la paraamidodinitro diphénylamine :

$$AzH^2 - C_6H_4 - AzH - C_6H_3(AzO^2)(AzO^2)$$

ou son produit de réduction avec du soufre et des sulfures ou des solutions aqueuses agissant d'une façon analogue avec ou sans glycérine, ou à chauffer avec ou sans additions répétées d'eau à des températures suffisantes. Remplacer la paramidodinitro diphénylamine par son produit de réduction :

AzH^2 — ⬡ — AzH — ⬡ — AzO^2
AzH^2

Même brevet. Certificat d'addition. — (Br. 310713. — .)

Objet du brevet. — Lorsqu'on emploie des solutions aqueuses de sulfure, il faut lorsque la température atteint 125°C., continuer à faire bouillir dans un réfrigérant à réflux ou en vase clos. On dessèche à 125 150° et on emploie directement.

Procédé pour la production d'acides sulfoconjugués des dérivés alcoylés des p-amido-p-oxy dialphylamines et de matières colorantes contenant du soufre. — Certificat d'addition au brevet pris le 13 mai 1901, par FABRIQUE DE COULEURS ET D'EXTRAITS ci-devant J. ROD GEIGY, à Bâle, rep. par ARMENGAUD jeune. — (Br. 310809. — 19 décembre 1901. — 30 avril 1902.)

Objet du brevet. — Production de sulfoconjugués de la diméthyl p-amido-p-oxydiphénylamine de ses homologues et analogues par traitement en indophénols correspondants avec une solution de sulfite ou d'acide sulfureux. — Production de colorants bleus en fondant ces sulfos avec des polysulfures alcalins à une température de 100°. — Production de colorants olive à vert par addition de sel de cuivre ou de cuivre métallique à la fonte des acides sulfonés précédents ou de leurs homologues avec des polysulfures alcalins.

Procédé de production d'indigo mono et dibromé et d'indigo mono et dichloré. — Certificat d'addition au brevet pris le 18 mai 1901, par RATHJEN. — (Br. 310926. — 21 octobre 1901. — 31 janvier 1902.)

Objet du brevet. — Procédé de production de dérivés halogénés mixtes de l'indigo, soit par action simultanée soit par action successive des halogènes.

Procédé de production d'un colorant bleu pour coton à l'aide de l'acide acétyl 1-4-naphtylènediamine-7-sulfonique. — Certificat d'addition au brevet pris le 3 juillet 1901, par MANUFACTURE LYONNAISE DE MATIÈRES COLORANTES. — (Br. 312388. — 28 octobre 1901. — 12 février 1902.)

Objet du brevet. — Les colorants bleus du brevet principal sont représentés par le schéma suivant :

Az —— Az   Az ═══ Az OH
SO^3H (a) YHAz SO^3H SO^3H AzH^2
Az ═══ Az

Dans cette formule Y représente CO-CH^3 ou H même lorsque le groupe YAz n'existe pas on obtient des colorants analogues très solides, de sorte que pour les propriétés particulières de ces colorants c'est le groupe sulfoné (*a*) qui est essentiel. Si on le transpose ou si on le supprime on obtient des colorants sans valeur aucune. On produit les colorants en question en diazotant l'acide de Clève non acétylé, on le combine à une autre molécule d'acide de Clève, on diazote de nouveau et on le combine avec une troisième molécule d'acide de Clève, on diazote une dernière fois et l'on combine avec l'acide 2.5.7-amidonaphtolsulfo. — Teint le coton non mordancé en bleu indigo très solide à la lumière et au lavage.

Production de colorants nouveaux de la série des acridines. — Certificat d'addition au brevet pris le 16 juillet 1901, par MANUFACTURE LYONNAISE DE MATIÈRES COLORANTES, rep. par ARMENGAUD jeune. (Br. 312771. — 22 octobre 1901. — 31 janvier 1902.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à condenser les monoamines telles que l'aniline, l'o et la p-toluidine, la xylidine, la mono et dialcoylaniline et toluidine et la formaldéhyde avec le jaune d'acridine ou ses leucodérivés.

Procédé pour la préparation de colorants bleus pour laine, par MANUFACTURE LYONNAISE DE MATIÈRES COLORANTES, rep. par ARMENGAUD jeune. — (Br. 313119. — 30 juillet 1901. — 21 novembre 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à alcoyler le groupe amidé du dérivé azoïque obtenu en réduisant modérément l'acide p nitrochlorobenzolazopéridioxynaphtalinesulfonique. Ce colorant unit facilement et est solide aux alcalis et surtout à la lumière.

Description. — *Exemple :* 17,3 kil. d'o-chloro-p-nitraniline sont dissous dans 52 kilogrammes d'acide sulfurique à 66°B. On dilue avec de la glace et on ajoute en une seule fois 7 kilogrammes de nitrite de sodium solide. Le diaze est introduit dans une solution d'acide 1.8-dioxynaphtaline-3.6-disulfonique contenant un excès d'acétate. On alcalinise ensuite légèrement de préférence avec de la soude. On ajoute 48 kilogrammes de sulfure de sodium. La coloration bleue vire au rouge. Au bout de 12 heures on précipite par le sel marin après neutralisation par HCl. On dissout le colorant brut dans l'alcool à 50 %.

On ajoute 22 kilogrammes de bromure d'éthyle, 30 kilogrammes d'acétate de sodium. On chauffe en vase clos jusqu'à 90°C. que l'on maintient 6 heures. On distille l'alcool, on neutralise par le carbonate de sodium, on précipite par le sel marin, on peut remplacer le bromure d'éthyle et l'acétate par l'acide méthylsulfurique ou le chlorure de benzyle.

Procédé de production de colorants vert bleu, par Manufacture Lyonnaise, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 313306. — 6 août 1901. — 28 novembre 1901.)

Objet du brevet. — Production de colorants vert-bleu sulfurés en chauffant en présence de sels de cuivre la p-dialcoylamido-p-oxydiphénylamine avec des sulfures alcalins.

Description. — *Exemple :* 124 kilogrammes de sulfure de sodium sont fondus dans une marmite en fer, puis additionnés de 31 kilogrammes de soufre pulvérisé. On chauffe jusqu'à dissolution du soufre. On introduit alors 50 kilogrammes de p-dialcoylamidooxydiphénylamine sèche pulvérisée. Après dissolution on ajoute 10 kilogrammes de sulfate de cuivre. On chauffe graduellement à 120°C. pendant environ 24 heures en remplaçant l'eau qui s'évapore. On sèche, pulvérise. On peut employer directement le produit.

Procédé de production de matières colorantes du triphénylméthane et du diphénylnaphtylméthane, par Société Actiengesellschaft für Anilin Fabrikation, rep. par Chassevent. — (Br. 313500. — 14 août. — 3 décembre 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à condenser la m-tolyl-α-naphtylamine ou ses dérivés alcoylés ou benzylés ou ceux de la m-tolyl β-naphtylamine avec la tétraalkylamidobenzophénone. On obtient ainsi des colorants bleus se distinguant par la netteté et la solidité de leur nuance vis à-vis des alcalis. La m-tolyl α ou β naphtylamine s'obtient en chauffant l'α ou β-naphtylamine ou l'α ou β-naphtol avec le chlorhydrate de m-toluidine. La m-tolyl α-naphtylamine bout à 355° sous 140 millimètres de pression ; le dérivé méthyle bout à 340° sous 120 millimètres, la m-totyl-β-naphtylamine fond à 70°C. et le dérivé méthylé bout à 350° sous 120 millimètres.

Description. — Pour obtenir les matières colorantes on chauffe au bain-marie un mélange de 20 parties de tétraméthyldiamidobenzophénone, 17 parties ds méthyl m-tolyl-β-naphtylamine, 5 parties de toluène, 15 parties d'oxychlorure de phosphore jusqu'à solubilité dans l'eau ; on dissout et précipite par le sel marin, la masse résineuse brun-rouge teint la laine en bleu clair intense.

Procédé de production de nouveaux colorants de la série du triphénylméthane, par Actiengesellschaft für Anilin Fabrikation, rep. par Chassevent. — (Br. 313565. — 17 août 1901. — 5 décembre 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à condenser le sulfo de l'alcoylbenzyl-m-toluidine avec l'aldéhyde formique et soumettre l'acide diamido ditolylméthame disulfonique obtenu à l'oxydation simultanée avec la diméthylaniline ou la diméthyltoluidine : ou bien à condenser le sulfo de l'alcoylbenzylaniline avec l'aldéhyde formique à soumettre l'acide obtenu à l'oxydation simultanée avec la diméthyl-m-toluidine.

Description. — *Exemple :* Chauffer 30 parties de sulfo de l'éthylbenzyl-m toluidine 1500 parties d'eau, 3 parties d'acide chlorhydrique concentré, 4 parties d'aldéhyde formique à 42 % jusqu'à formation complète de l'acide diphényl-méthane-sulfonique. Diluer, ajouter 6 parties de diméthylaniline, faire couler le mélange dans une solution aqueuse de 10 parties de bichromate de potassium, en agitant à une température de 30 40°C. — On continue à agiter 12 heures environ et l'on dilue de nouveau par addition d'eau. On chauffe pour dissoudre le colorant ; on filtre, ou précipite le colorant par le chlorure de sodium. Teint la laine en bleu clair intense.

Même brevet. Certificat d'addition. — (Br. 313565. — 4 novembre 1901. — 24 février 1902.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à condenser l'acide sulfonique l'alcoylbenzyl-m-toluidine avec le tétraalcoyldiamidobenzhydrol et en soumettant à l'oxydation subséquente les produits de condensation formés.

Description. — Chauffer un mélange de 15 parties de tétraméthyldiamidobenzhydrol, 21 parties de sel de sodium de l'acide sulfonique de la méthylbenzyl-m-toluidine, 1000 parties d'eau, 15 parties d'acide sulfurique concentré à 66°B., jusqu'à ce que la condensation soit finie ; puis, on rend alcalin le mélange par addition de carbonate de sodium et l'on fait refroidir à 20°C. environ. Afin d'effectuer l'oxydation de la leucobase formée on ajoute 18 parties de peroxyde de plomb en pâte et où l'on fait couler dans le mélange ainsi obtenu 40 parties d'acétique à 30 %. On agite ; le colorant se précipite. On le sépare du sulfate de plomb par filtration et traitement par le carbonate de sodium, et l'on filtre et précipite par le sel marin. Colorant égalisant très bien et donnant sur laine en bain acide des nuances bleu clair remarquables par leur résistance au lavage.

Production de nouvelles matières colorantes noir vert contenant du soufre et teignant le coton sans mordant, par Chemische Fabrik Brugg. A G vormals Dr Zimmermann et Cie, à Brugg (canton d'Argove Suisse). — (Br. 313586. — 19 août 1901. — 6 décembre.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à sulfurer les monosulfonates des carbures aromatiques isolément ou un mélange de ces acides avec des sulfamides ou des sulfochlorures de ces hydrocarbures.

Description. — Introduire 21 kilogrammes de paratoluène sulfonate de calcium dans 100 kilogrammes de sulfure de calcium cristallisé fondu. Ou chauffe 1 heure en agitant à 130-150° C. Après addition de 16 kilogrammes de soufre en poudre. On chauffe ensuite à 280-300° C. et l'on maintient à cette température en agitant jusqu'à disparition de vapeurs jaunes et qu'un échantillon se dissolve dans l'eau avec une teinte noir vert foncée. On retire, laisse refroidir et emploie directement.

Fabrication de matières colorantes monoazoïques oranges à rouges appropriées à la préparation des laques, par Compagnie Parisienne de couleurs d'aniline, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 313598. — 19 août 1901. — 6 décembre 1901.)

Objet du brevet. — Préparation de matières colorantes jaune orange insolubles dans l'huile, en co-

pulant les combinaisons diazoïques des acides o-nitraniline-p-sulfonique ou p-nitraniline-o-sulfonique avec le β-naphtol.

Description. — *Exemple* : 1,2 kil. de nitraniline o-sulfonate d'ammoniaque sont diazotés en solution diluée avec l'acide chlorhydrique et du nitrite de sodium en évitant un trop grand excès d'acide chlorhydrique. On fait couler lentement la solution du diazoïque dans une solution de 1,5 kil. de β-naphtol dissous dans quantité équivalente de soude caustique en présence de 0,35 kil. de carbonate de sodium ; avec le p-nitranilineorthosulfo on obtient un précipité rouge. On précipite le reste par le chlorure de sodium.

Production de colorants azoïques susceptibles d'être chromés sur la fibre, par Badische anilin und Soda Fabrik, rep. par Blétry. — (Br. 313671. — 21 août 1901. — 7 décembre 1901.) *Objet du brevet.* — Préparation des colorants azoïques en copulant le tétrazo de l'acide diamidochlorobenzènesulfonique :

Cl

AzH^2 — — AzH^2

SO^3H

obtenu en réduisant l'acide dinitrochlorobenzènesulfonique, avec des naphtols, leurs sulfos ou leurs dérivés en présence d'alcali caustique ou de carbonate de sodium. Le chlore est éliminé et la matière colorante est identique à celle qui résulte de la combinaison d'une molécule d'acide tétrazophénolsulfonique avec les mêmes composants, le chlore a été remplacé par HO.

Description. — 80 kilogrammes d'HCl (d = 1,19) 10 kilogrammes de dinitrochlorobenzène (Br. F. 287180) 20 kilogrammes d'étain granulé. Le mélange s'échauffe fortement, jaunit et par refroidissement laisse déposer des aiguilles incolores de sel double d'étain et d'acide diamidé. On filtre, on dissout dans beaucoup d'eau chaude, on élimine l'étain par l'hydrogène sulfuré. Cristallise par refroidissement en aiguilles incolores avec une molécule d'eau de cristallisation. 2° 6 kilogrammes d'acide, 15 kilogrammes de carbonate de sodium calciné, ajouter glace et eau 45 kilogrammes d'HCl (1,19) 3,5 de nitrite de sodium en solution aqueuse saturée. Verser le diazo dans solution froide de 35 kilogrammes de carbonate sodique calciné, ajouter une solution de 7 kilogrammes 5 de β-naphtol dans 6 kilogrammes de soude à 40° Bé, additionner d'un peu d'eau portée à 45° C. maintenir 3 heures ; le précipité est filtré, ou on ajoute un peu de solution étendue de sel marin, on comprime et filtre. On peut combiner avec 2 molécules de chromogènes différents : par exemple β-naphtol et dioxynaphtaline.

Préparation de matières colorantes teignant en bleu le coton non mordancé, par Kalle et Cie, rep. par Armengaud aîné. — (Br. 313737. — 23 août 1901. — 10 décembre 1901.)

Procédé consistant à condenser le 1-3-dinitro-4-chlorobenzène avec le p-amidophénol, réduire pour obtenir la nitroamidooxydiphénylamine, condenser avec le 1-3-dinitro-4-chlorobenzène, puis fondre le composé obtenu avec le sulfure de sodium et le soufre.

Description. — Chauffer au bain-marie pendant un temps très court et avec addition d'un sel à réaction alcaline 24,5 kil. de nitroamido p-oxydiphénylamine en solution alcoolique avec 40 kilogrammes de 1-3-dinitro de chlorobenzol. Le produit est séparé et cristallisé dans l'acétone, en donnant des aiguilles rouges fondant vers 180-182° C. On introduit à 100° C 8 kilogrammes du produit dans un mélange de 40 kilogrammes de sulfure de sodium et 14 kilogrammes de soufre, et un peu d'eau, on élève peu à peu à 140° C. On maintient 2 à 3 heures. Après refroidissement, on pulvérise et l'on peut employer directement. Avec coton donne teintes de nuances claires bleu acier.

Fabrication d'une matière colorante disazoïque pour laine, par Compagnie Parisienne de couleur d'aniline, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 313748. — 23 août 1901. — 10 décembre 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à combiner l'acide o-p-diamidophénol-o-sulfonique tétrazoté avec 2 molécules de β-naphtol.

Description. — On tétrazote 20,4 kil. d'acide-p-diamidophénolsulfonique par 60 kilogrammes d'acide chlorhydrique et 14,4 kil. de nitrite. On verse le tétrazo dans une solution de 29,2 kil. de β-naphtol (2 molécules) et 60 kilogrammes de soude caustique. Le colorant se précipite, on filtre ; teint la laine en nuances brunes, qui virent au noir par les chromates.

Production d'un colorant noir pour coton, par Badische anilin und Soda Fabrik, rep. par Blétry. — (Br. 313773. — 24 août 1901. — 11 décembre 1901.)

Objet du brevet. — Fusion de la p-oxy-o'-p'-dinitro-diphénylamine avec du soufre et des alcalis caustiques ou du soufre et des sulfures alcalins en présence de sels de cuivre.

Description. — 42 kilogrammes de soufre, 46 kilogrammes de soude caustique, 41 kilogrammes de potasse caustique, introduire peu à peu à 100°-110°, 30 kilogrammes de p-oxy-o'-p-dinitro-diphénylamino, 11 kilogrammes de sulfate de cuivre, 72 kilogrammes d'eau. On chauffe au bain d'huile jusqu'à 280° C. environ et dessiccation. Employer directement.

C. — BREVETS ANGLAIS

Analysés par M. Wahl

Préparation de matières colorantes contenant du soufre, par Sandoz et Cie, à Bâle. — (Br. anglais 18533. — 17 octobre 1900. — 31 août 1901.)

Objet du brevet. — 1° Procédé de préparation de nouveaux dérivés alphylés de la 1-4 nitronaphtylamine consistant à condenser la 1-4 chloronitronaphtaline ou ses dérivés nitrés ou sulfoniques avec les amidophénols, les phénylènediamines ou leurs homologues, en présence d'alcalis ou de sels à réaction alcaline.

2° Fusion de ces nouveaux produits avec du soufre et des sulfures alcalins à 130-220°.

Description. — La condensation des dérivés chloronitrés avec les amines s'effectue à la façon habituelle en présence d'acétate de sodium et en solution alcoolique au réfrigérant à reflux.

Exemple — Préparation de la paraoxyphényl 4-8-1-dinitronaphtylamine.

On dissout 25 kilogrammes de 1-4-8-chlorodinitronaphtaline, 10 kilogrammes de p-amidophénol, 9 kilogrammes d'acétate de sodium sec dans 100 kilogrammes d'alcool, et on fait bouillir pendant 24 heures. La solution jaune brun est versée dans l'eau acidulée avec HCl, la paraoxyphényl-4-8-1-dinitronaphtylamine :

AzO^2 — [naphtalène] — AzH — [benzène] — OH ; — AzO^2

se précipite en flocons brun rouge. Pour la convertir en matière colorante, on introduit lentement 60 kilogrammes de ce produit dans un mélange de 180 kilogrammes de sulfure de sodium cristallisé, 60 kilogrammes de soufre chauffé à 110-120°. La température est amenée ensuite à 130°, puis à 150-160° jusqu'à ce que la masse soit sèche. Le produit teint le coton en noir intense.

Remarque. — Ce colorant possède une constitution analogue au *noir immédiat* dont il est en effet l'homologue naphtalénique.

Perfectionnements dans la préparation de colorants azoïques, par les Farbenfabriken Bayer et C°, Elberfeld. — (Br. anglais 18939. — 23 octobre 1900. — 7 septembre 1901.)

Objet du brevet. — Préparation de produits de condensation des amidonaphtols ou de leurs dérivés, avec le chlorure d'éthylène. Ces nouveaux composés sont ensuite combinés aux diazoïques pour donner de nouvelles matières colorantes.

Description. — Dans le brevet 3615 de 1900 (1), les auteurs ont décrit un nouveau groupe d'urées ou de thiourées répondant à la formule générale :

$$R - AzH - CX - AzH - R \qquad (X = O \text{ ou } S)$$

et qui s'obtiennent en combinant le phosgène, le thiophosgène ou le sulfure de carbone aux amidonaphtols ou à leurs dérivés.

On peut également obtenir de nouveaux produits en condensant ces mêmes amidonaphtols, avec le chlorure d'éthylène. Il est nécessaire, afin d'avoir des composés pouvant se combiner aux diazoïques, de n'employer que des amidophénols, ou amidonaphtols ne contenant pas le groupe hydroxyle en ortho ou en péri.

Exemple. — On dissout 48 parties d'acide β_1 amido α_2 naphtol β_3 sulfonique dans 500 parties d'eau additionnée de carbonate de soude en quantité suffisante pour que la dissolution soit complète, puis on ajoute 10,6 p. de carbonate de soude et 19 parties de bromure d'éthylène.

Le mélange est chauffé au réfrigérant à reflux jusqu'à ce que tout le bromure d'éthylène ait disparu, et on y verse un excès d'un acide minéral. Le nouveau dérivé :

SO^3H — [naphtalène(OH)] — AzH — CH^2 — CH^2 — AzH — [naphtalène(OH)] — SO^3H

se précipite. Il peut être combiné à 1 ou 2 molécules d'un diazoïque ou d'un diazoazoïque ou d'un autre colorant azoïque. Les nouveaux colorants ainsi obtenus teignent le coton sans mordant.

On peut remplacer le bromure d'éthylène par le chlorure de chloracétyle qui donne des dérivés de la forme :

$$R - AzH - CH^2 - CO - AzH - R.$$

pouvant être employés de la même manière.

Procédé perfectionné pour teindre la laine en nuances bleues solides à la lumière, par les Farbenfabriken Bayer et C°. — (Br. anglais 21130. — 22 novembre 1900. — 14 septembre 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à teindre la laine sur bain acide et en présence de cuivre avec des azoïques obtenus en combinant l'acide diazoparanitroorthoamidosalicylique avec les acides α_1 α_4 amidonaphtol mono ou disulfoniques.

(1) *Moniteur Scientifique*, 1901, brevets, p. 255.

Description. — Le dérivé diazoïque de l'acide paranitroorthoamidosalicylique :

$$AzO^2 - C_6H_2(AzH^2)(OH)(COOH)$$

combiné aux acides amidonaphtolsulfoniques contenant le groupe amidé et hydroxyle en position péri donne des colorants teignant la laine sur bain acide en rouge fugace. Sous l'influence des sels de cuivre, la nuance passe du rouge au bleu solide.

On peut teindre la laine et passer en cuivre ensuite ou bien faire les deux opérations réunies.

Exemple. — La laine est placée dans un bain de 50-60° contenant 3,5 % d'acide sulfurique, 10 % de sulfate de soude, 3 % de sulfate de cuivre et 4 % du colorant monoazoïque résultant de la combinaison avec l'acide α_1 α_4 amidonaphtol β_2 β_3 disulfonique (acide H). Après 1 heure, la laine est teinte en bleu solide à la lumière.

Préparation de nouvelles matières colorantes, par Carl MENSCHING et LEVINSTEIN LIMITED, à Manchester. — (Br. anglais 18756. — 20 octobre 1900. — 14 septembre 1901.)

Objet du brevet. — Préparation de colorants noirs en chauffant les nitrobenzène azo-orthonitrophénols avec du soufre et des sulfures alcalins.

Description. — L'orthonitrophénol peut être combiné aux diazonitranilines pour donner de véritables colorants azoïques. Ceux-ci chauffés avec du soufre et des sulfures, soit fondus, soit en solution, sont convertis en matières colorantes noires soufrées, teignant le coton directement.

Perfectionnements dans la production de colorations au moyen de pigments, par John STÉVENSON, à Edimbourg. — (Br. anglais 17783. — 6 octobre 1900. — 5 octobre 1901.)

Objet du brevet. — Production d'impressions colorées au moyen de mélanges de pigments dont la solidité à la lumière est différente, de façon à avoir des effets changeants avec le temps.

Perfectionnements dans la conversion du leuco-indigo en indigo et application à la teinture, par la BADISCHE ANILIN et SODA FABRIK, à Ludwigshafen. — (Br. anglais 23338. — 20 décembre 1900. — 12 octobre 1901.)

Objet du brevet. — Conversion du leuco indigo en indigo, en le traitant par le soufre ou un mélange capable de donner du soufre libre.

Description. — Les auteurs ont trouvé que le soufre réagit facilement avec le leuco-indigo en lui enlevant de l'hydrogène et donnant de l'indigo. Cette réaction peut se faire sur la fibre elle-même ; il suffit de préparer la fibre en soufre et de la placer dans un bain de leuco-indigo. Elle se colore immédiatement par suite de la transformation du leuco en indigo. Ce procédé peut être très utile, car si l'on ne dépose du soufre sur la fibre qu'en certains endroits, ces parties seront teintes en nuances plus foncées. Une autre application est celle qui permet de développer facilement les impressions en indophore ; jusqu'ici, il fallait passer le tissu dans un bain oxydant de perchlorure de fer, par ce nouveau procédé, on imprime un mélange d'indophore et de soufre et on vaporise.

Remarque. — Il reste à savoir si le soufre qui est fixé sur la fibre est complètement détruit lors de la teinture ou de l'impression.

Il semble que ce point a une grande importance, car on attribue précisément au soufre déposé sur la fibre, l'affaiblissement des tissus teints avec certains colorants dits *au soufre* (du type du noir Vidal). Le soufre finement divisé — et c'est le cas ici — étant facilement oxydable en acides qui détruisent la fibre.

Préparation de matières colorantes sulfonées de la série du diphénylnaphtylméthane, par l'AKTIENGESELLSCHAFT FUR ANILINFABRIKATION, à Berlin. — (Br. anglais 22456. — 10 décembre 1900. — 5 octobre 1901.)

Objet du brevet. — Sulfonation d'un colorant résultant de la condensation de la tétra-alkyldiamidobenzophénone avec la méthylphényl-α-naphtylamine.

Description. — On sait que les dérivés du diphényl β-naphtylméthane sont aisément convertis en acides sulfoniques doués d'une grande pureté de nuance. On croyait jusqu'ici que les isomères α ne donnaient que des produits sans valeur industrielle. Les auteurs ont trouvé cependant que le produit de condensation de la tétra-alkyldiamidobenzophénone avec la méthylphényl-α-naphtylamine se sulfone sans difficulté pour donner un violet pur très solide.

Préparation de matières colorantes vertes directes, contenant du soufre, par la CHEMISCHE FABRIK ZIMMERMANN et C°, à Brugg (Suisse). — (Br. anglais 16876. — 22 août 1901. — 19 octobre 1901.)

Objet du brevet. — Fusion avec le soufre et les sulfures alcalins des acides benzène ou toluène monosulfoniques ou des sulfochlorures ou des sulfamides correspondants.

Description. — *Exemple :* Dans 100 kilogrammes de sulfure de sodium cristallisé fondu, on introduit 21 kilogrammes de p-toluène sulfonate de sodium et on chauffe à 130-150° pendant 1 heure. On ajoute 16 kilogrammes de soufre, puis on élève la température à 280-300°. Le produit séché peut servir directement à la teinture, il teint le coton en noir vert très solide.

Préparation de nouvelles matières colorantes de la série de l'anthracène, par la BADISCHE ANILIN et SODAFABRIK, à Ludwigshafen. — (Br. anglais 20718. — 16 novembre 1900. — 19 octobre 1901.)

Objet du brevet. — Condensation des mononitro ou dinitro 2-méthylanthraquinones avec les amines aromatiques primaires, sulfonation et traitement par Cl ou Br des produits ainsi obtenus. Les nouveaux dérivés sont condensés à leur tour avec les amines aromatiques et sulfonés.

Description. — La matière première est la 2-méthylanthraquinone ; elle est d'abord nitrée et les dérivés nitrés sont réduits en amidés ou bien sont convertis par chauffage avec des amines en dérivés alphylamidés. Ces dérivés amidés ou alphylamidés sont traités par les halogènes, puis condensés avec

les amines aromatiques. Finalement les colorants sont solubilisés par sulfonation, et les produits teignent la laine sur bain acide en nuances vertes très solides.

La nitration de la 2-méthylanthraquinone peut être effectuée de telle sorte qu'un seul groupe nitré ou bien deux entrent dans le noyau (Voir *Berichte* X, p. 1485 et XV, p. 1820).

Perfectionnements dans la préparation de colorants contenant du soufre, par les Farbenfabriken Bayer. — (Br. anglais 21898. — 3 décembre 1900. — 19 octobre 1901).

Objet du brevet. — Traitement des colorants soufrés en substance ou sur fibre par les agents d'alkylation tels que le chlorure d'éthyle, de benzyle, les sels de l'acide alkylsulfurique, les chlorhydrines, etc.

Exemple. — On introduit le coton teint avec 10 % de *brun katigène* 5G dans un bain contenant 5 % de chlorure de benzyle et 10 % de soude caustique à 40°Bé et on manœuvre pendant une heure à 30-40°. La nuance devient jaune pur, très solide.

Préparation d'acides amidobenzoïques substitués et d'acide anthranilique, par F. A. Pertsch à Avully (Suisse). — (Br. anglais 19202. — 26 octobre 1900. — 26 octobre 1901.)

Objet du brevet — Préparation d'acide 5-amido-2-acétylamidobenzoïque par acétylation de l'acide 5-nitro-2-amidobenzoïque, réduction du groupe nitré et transformation en acide anthranilique par enlèvement de AzH^2.

Exemple. — L'acétylation se fait par l'acide acétique mélangé d'anhydride, la réduction a lieu au moyen d'acide acétique et de zinc.

L'acide 5-amido-2-acétylamidobenzoïque peut être facilement diazoté et combiné aux amines ou aux phénols pour donner des colorants intéressants. Le dérivé diazoïque peut aussi être converti en acide anthranilique en le traitant par l'alcool.

Préparation de colorants de la série de l'anthracène, par la Badische Anilin und Soda Fabrik. — (Br. anglais 20719. — 16 novembre 1900. — 26 octobre 1901.)

Objet du brevet. — Traitement des dérivés halogénés des amido ou alphylamido anthraquinones par l'ammoniaque.

Description. — On met 10 parties d'acide anilido anthraquinone monosulfonique en suspension dans 200 parties d'eau et on traite par 12 parties de brome à la température ordinaire. Après 12 heures on précipite par le sel ou le chlorure de potassium et filtre le dérivé bromé.

On mélange dans un autoclave 10 parties de bromo anilido anthraquinone monosulfonique avec 50 parties d'ammoniaque et chauffe vers 200° pendant 6 heures. Après quoi on laisse refroidir et précipite par NaCl.

La matière colorante teint la laine chromée en bleu-gris à bleu-noir.

Préparation d'une matière colorante soufrée et de son leuco-dérivé, par Leopold Cassella et C°. — (Br. anglais 21310. — 24 novembre 1900. — 26 octobre 1901.)

Objet du brevet. — Préparation d'un bleu au soufre en chauffant la p-dialkylamido p-oxydiphénylamine avec du soufre et des sulfures alcalins.

Description. — Dans le brevet 16247 de 1900 les auteurs ont décrit une matière colorante obtenue en fondant la p-dialkylamido p-oxydiphénylamine avec du soufre et des alcalis. La nuance du colorant varie avec la température à laquelle a été faite la réaction ; elle varie du bleu au noir. Pour obtenir un colorant uniforme, il est nécessaire de séparer ces deux produits. Le leucodérivé du bleu forme des sels solubles dans l'eau tandis que le leucodérivé du noir est insoluble.

Exemple. — On chauffe à 155° pendant 24 heures, 25 kilogrammes de diméthyl amido-oxy-diphénylamine, 50 kilogrammes de sulfure de sodium et 12,5 kil. de soufre. La masse est dissoute dans environ 1000 litres d'eau et on ajoute la quantité nécessaire d'acide chlorhydrique. Il se dégage H^2S qui réduit la matière colorante, et on ajoute suffisamment d'acide pour précipiter tout le leuco-dérivé, après quoi le précipité est lavé, on le dissout dans la quantité nécessaire d'acide dilué, la solution filtrée est additionnée de sel ou bien rendue alcaline et oxydée par un courant d'air. La matière colorante teint le coton en bleu pur.

Perfectionnements dans la préparation d'aldéhydes sulfonées et de matières colorantes dérivées, par la Société chimique des Usines du Rhone, à Lyon. — (Br. anglais 21365. — 26 novembre 1900. — 2 novembre 1901.)

Objet du brevet. — Préparation d'aldéhyde toluique sulfonée par sulfonation directe.

Description. — La sulfonation de l'aldéhyde benzoïque donne un acide métasulfonique, les auteurs ont remarqué que la sulfonation de l'aldéhyde métatoluique donne un acide sulfonique dont le groupe SO^3H se trouve en otho par rapport au groupe aldéhydique, et qui possède de ce fait la propriété de donner des colorants du triphénylméthane solides aux alcalis.

Exemple. — On laisse tomber lentement 1 partie d'aldéhyde métatoluique dans 10 parties d'acide sulfurique à 60 % d'anhydride refroidi à 0°.

On maintient la température entre 0 et 5° pendant tout le temps que l'aldéhyde met à tomber dans l'acide, puis on laisse reposer plusieurs heures en laissant la température s'élever à 20-25°. La solution sulfurique est versée dans l'eau, la majeure partie de l'acide neutralisée par le carbonate de baryte, le sulfate de baryte est séparé par filtration et le liquide évaporé donne le sel de baryum de l'aldéhyde sulfonée.

L'aldéhyde métatoluique orthosulfonée se condense avec les amines aromatiques tertiaires pour donner des leucodérivés du triphénylméthane qui par oxydation fournissent des colorants verts solides aux alcalis.

Remarque. — L'aldéhyde métatoluique s'obtient d'après un brevet de la même maison en oxydant le métaoxylène par le bioxyde de manganèse et l'acide sulfurique.

D. — BREVETS AMÉRICAINS

Analysés par M. Jandrier

Matières colorantes azoïques. Farbenfabriken, à Elberfeld. — (Br. américain 675629. — 27 décembre 1900. — 4 juin 1901.)

Ces nouvelles matières colorantes sont les sels de soude d'acides ayant pour formule générale probable :

OH
SO^3H — AzH — CX — AzH — Az = Az — R
R — Az = Az — SO^3H
OH

X dans cette formule représentant un atome d'oxygène pouvant être remplacé par un atome de soufre, les groupes R — Az = Az et R — Az = AzR^1 représentent des radicaux de dérivés diazoïques. Ce sont des poudres brunes à reflets métalliques solubles dans l'eau en donnant des colorations variant de l'orangé au bleu rouge, à peine solubles dans l'acide chlorhydrique concentré et teignant le coton en orangé ou rouge solide à la lumière.

Le sel alcalin de l'acide ayant pour formule probable :

OH
SO^3H — AzH — CO — AzH — Az = Az — C^6H^4 — OCH^3
CH^3O — C^6H^4 — Az = Az — SO^3H
OH

se dissout dans l'acide sulfurique concentré (66° Bé) en donnant une solution violette qui tourne au bleu par addition d'une petite quantité de glace et fournit un précipité violet par addition d'une plus grande quantité. Il donne, sur coton non mordancé, des teintes bleu rouge résistant bien aux acides et à la lumière.

Matières colorantes azoïques. Farbenfabriken, à Elberfeld. — (Br. américain 675632. — 31 décembre 1900. — 4 juin 1901.)

Ces matières colorantes sont les sels de sodium, d'acides, ayant pour formule générale probable :

SO^3H — AzH — CX — AzH
SO^3H
R — Az = Az
OH
Az = Az — R^1
OH

dans laquelle X représente un atome d'oxygène pouvant être remplacé par un atome de soufre et les groupes R — Az = Az — et Az = Az — R^1 des radicaux de dérivés diazoïques.

Le sel de sodium de l'acide ayant pour formule probable :

SO^3H — AzH — CO — AzH
SO^3H
CH^3 — C^6H^4 — Az = Az
OH
Az = Az — C^6H^4 — CH^3
OH

est une poudre brune à reflets métalliques, soluble dans l'eau, difficilement soluble dans l'acide chlorhydrique ; donnant avec l'acide sulfurique concentré une solution rouge.

Il donne sur coton non mordancé des teintes rouges résistant bien aux acides et à la lumière.

Matières colorantes anthraquinoniques bleues et procédé de fabrication. Farbenfabriken, à Elberfeld. — (Br. américain 675572. — 29 décembre 1900. — 4 juin 1901.)

Le procédé général d'obtention de ces nouvelles matières colorantes consiste à sulfoner les anthraquinones ayant pour formule générale :

AzH², CO, CO, AzHR

dans laquelle R représente un radical alphylique.

En traitant par des agents sulfonants l'α_1-amido-α_2-paratolylamido-anthraquinone ayant pour formule :

AzH², CO, CO, AzH — C^6H^4 — CH^3

On obtient une matière colorante, qui, à l'état sec, se présente sous la forme d'une poudre bleu foncé, difficilement soluble dans l'eau froide, plus facilement dans l'eau chaude, facilement soluble dans l'ammoniaque, l'alcool éthylique à 90° et dans l'acide acétique à 50 °/₀ en donnant des solutions bleues, se dissolvant dans l'acide sulfurique concentré avec une coloration violette passant au rouge par addition d'une petite quantité de glace, tandis qu'une plus grande quantité précipite l'acide sulfonique colorant.

Cette matière colorante donne sur laine non mordancée ou chromée des teintes bleues résistant bien à la lumière et aux alcalis.

Matières colorantes anthraquinoniques et procédé de fabrication. Farbenfabriken, à Elberfeld. — (Br. américain 675573. — 22 janvier 1900. — 4 juin 1901.)

Ces matières colorantes se formant par la sulfonation des anthraquinones ayant pour formule générale :

AzHR, AzHR, 8, CO, 1, 5, CO, 4, AzHR, AzHR

dans laquelle R représente un radical alphylique. Elles sont solubles dans l'eau et l'ammoniaque en donnant des solutions dont la coloration varie du vert jaunâtre au vert bleuâtre, elles donnent des teintes semblables sur la laine chromée ou non. Celle qui est obtenue par la sulfonation de l'1-4-5-8-tétraparatoluidoanthraquinone ayant pour formule :

$CH^3C^6H^4HAz$, $AzHC^6H^4CH^3$, 8, CO, 1, 5, CO, 4, $CH^3C^6H^4HAz$, $AzHC^6H^4CH^3$

se dissout dans l'acide sulfurique concentré avec une coloration bleu verdâtre qui ne change pas par addition d'une petite quantité de glace, elle teint en vert la laine non mordancée ou chromée.

Matières colorantes bleues tétrazoïques. K. Œhler, anilin und anilin farben fabrik, à Offenbach-s/M. — (Br. américain 670398. — 6 février 1900. — 19 mars 1901.)

Ces matières colorantes ont pour formule générale :

Paradiamine < Acide amidonaphtolsulfonique / Acide dioxytriazolsulfonique

Les acides sulfonés peuvent être combinés soit à une paradiamine, soit à un produit intermédiaire d'une de ces bases.

En combinant la toluidine avec l'acide 1,8-amidonaphtol-3,6-disulfonique et l'acide dioxytriazolsulfonique molécule à molécule, on obtient une matière colorante possédant la formule :

$C^6H^3CH^3$ — Az = Az — $C^{10}H^3$ < OH (8), AzH^2 (1), $(SO^3H)^2$ (3,6)

$C^6H^3CH^3$ — Az = Az — $C^{10}H^3$ < $(OH)^2$, Az^3 — $C^6H^4SO^3H$

A l'état sec, elle se présente sous la forme d'une poudre brun noir, à reflets métalliques, à peu près insoluble dans l'alcool mais facilement soluble dans l'eau en donnant une solution bleue qui tourne légèrement au rouge par addition de soude caustique et à laquelle une addition d'acide chlorhydrique produit un précipité bleu violet. Elle se dissout dans l'acide sulfurique concentré en donnant également une solution bleue dans laquelle une addition d'eau forme un précipité bleu violet.

Matières colorantes anthraquinoniques et procédé de fabrication. Farbenfabriken, à Elberfeld. — (Br. américain 675574. — 26 octobre 1900. — 4 juin 1901.)

Ces matières colorantes sont obtenues en traitant les acides alphylamidoanthraquinonesulfoniques par les halogènes, puis en chauffant avec des amines aromatiques primaires les dérivés halogéniques formés. Ces matières colorantes sont des poudres à reflets métalliques, difficilement solubles dans l'eau, solubles dans l'ammoniaque avec une coloration bleue et teignant en bleu la laine mordancée ou non.

Lorsqu'on traite par le brome l'acide α-paratolylamidoanthraquinonesulfonique et qu'on chauffe ensuite le dérivé bromé qui a pris naissance avec de la paratoluidine, on obtient une matière colorante, qui, isolée, séchée et pulvérisée, se présente sous la forme d'une poudre bleuâtre, à reflets métalliques, facilement soluble dans l'eau chaude en donnant une solution bleue qui passe au vert bleuâtre par addition d'ammoniaque. Se dissolvant dans l'acide sulfurique à 66° Bé avec une coloration violet bleu qui par addition de glace tourne nécessairement au bleu verdâtre, puis au vert. Elle teint en bleu verdâtre la laine non mordancée et en bleu la laine chromée.

Matières colorantes anthraquinoniques et procédé de fabrication. FARBENFABRIKEN, à Elberfeld. — (Br. américain 675575. — 3 janvier 1901. — 4 juin 1901.)

On obtient ces nouvelles matières colorantes en chauffant avec des amines aromatiques primaires les acides sulfoniques de la 1-4-amidooxyanthraquinone. Ce sont, à l'état sec, des poudres de couleur foncée, solubles dans l'eau et dans l'ammoniaque avec une coloration bleue et teignant en bleu la laine mordancée ou non.

En chauffant l'acide α-sulfonique de la 1-4-amidooxyanthraquinone avec de la paratoluidine, on obtient une matière colorante, qui, isolée, séchée et pulvérisée, se dissout facilement dans l'eau chaude, dans l'ammoniaque, l'alcool à 90° et l'acide acétique à 50 %, en donnant des solutions bleues ; elle se dissout dans l'acide sulfurique à 66° Bé avec une coloration violette, qui, par une petite addition de glace, passe au rouge, tandis qu'une plus grande quantité précipite l'acide sulfonique colorant. Elle teint en bleu solide à la lumière et aux alcalis la laine non mordancée ou chromée.

Matières colorantes jaunes dérivées de l'acridine et procédé de fabrication. FARBENFABRIKEN, à Elberfeld. — (Br. américain 675578. — 25 septembre 1900. — 4 juin 1901.)

Ce procédé consiste à chauffer d'abord avec des acides minéraux dilués les dérivés non symétriques alcoylés du tétraamidodialphylméthane ayant pour formule générale :

$$yH - Az - \underset{\substack{|\\ AzH^2}}{R} - CH^2 - \underset{\substack{|\\ AzH^2}}{R'} - Az\begin{matrix}\nearrow X\\ \searrow X\end{matrix}$$

puis à oxyder les leucodérivés ainsi obtenus et enfin à isoler la matière colorante résultante.

Ces matières colorantes à l'état sec se présentent sous la forme de poudres rouges ou brunes, solubles dans l'eau et dans l'alcool en donnant des solutions jaune orange fortement fluorescentes. Elles teignent le cuir en jaune, cette coloration devenant quelque peu plus rouge sous l'action des acides minéraux.

En chauffant avec de l'acide sulfurique dilué le diméthyltétramidophényltolylméthane de la formule :

$$\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\!>Az - C_6H_3(AzH^2) - CH^2 - C_6H_2(CH^3)(AzH^2) - AzH^2$$

On obtient un leucodérivé qui par oxydation fournit une matière colorante renfermant, à l'état de base, le dérivé de l'acridine ayant pour formule :

$$(CH^3)^2Az - C_6H_3 \begin{matrix} \nearrow CH \searrow \\ \searrow Az \nearrow \end{matrix} C_6H_2(AzH^2)(CH^3)$$

C'est une poudre rouge brun, soluble dans l'acide sulfurique concentré avec une coloration jaune brun ; qui passe à l'orangé rouge par addition d'une petite quantité de glace. Elle teint le cuir en jaune et les teintes obtenues sont très uniformes.

Matière colorante sulfurée noire. FABRIQUE DE PRODUITS CHIMIQUES, autrefois SANDOZ, à Bâle. — (Br. américain 675585. — 29 janvier 1900. — 4 juin 1901.)

Cette matière colorante est obtenue en chauffant à 115-135° C. avec du soufre et des sulfures alcalins l'acide paraoxyphényl 1-4 nitronaphtylamine sulfonique. C'est une poudre grisâtre, insoluble dans l'alcool, soluble dans les solutions de sulfures alcalins avec une coloration bleu noir et dans l'acide sulfurique concentré avec une coloration bleu foncé. Elle teint le coton non mordancé en bleu noir à reflets verdâtres ; les agents d'oxydation transforment cette teinte en un bleu foncé de grande valeur, résistant très bien au lavage, aux acides et à la lumière.

Indigo artificiel et procédé de fabrication. SOCIÉTÉ CHIMIQUE DES USINES DU RHÔNE, anciennement GILLIARD, MONNET et CARTIER, à Lyon. — (Br. américain 662073. — 3 juin 1899. — 20 novembre 1900.)

On nitre l'aldéhyde métatoluique en la dissolvant dans l'acide sulfurique et ajoutant un nitrate à la solution maintenue à une température de 40 à 45° C. Le produit de nitration brut est distillé sous une pression de 2 millimètres environ à une température de 135 à 145°, puis on laisse cristalliser l'aldéhyde nitrométatoluique. Cette aldéhyde est ensuite condensée avec l'acétone. Par oxydation, le produit de condensation ainsi obtenu fournit un indigo insoluble dans l'eau, l'alcool de l'acétone donnant sur les fibres des teintes plus rouges que l'indigo ordinaire. Comme ce dernier, il devient soluble dans l'eau par sulfonation.

Procédé de préparation d'indigo artificiel. FARBWERKE, autrefois MEISTER, LUCIUS et BRÜNING, à Hœchst s/M. — (Br. américain 669794. — 2 janvier 1900. — 12 mars 1901.)

Ce procédé consiste à chauffer un mélange d'acide orthochlorobenzoïque et de glycocolle avec un excès d'alcalis caustiques, puis à soumettre le produit de la réaction à une oxydation en liqueur aqueuse.

Matière colorante bleue. BADISCHE ANILIN UND SODA FABRIK, à Ludwigshafen. — (Br. américain 669894. — 11 avril 1899. — 12 mars 1901.)

Cette matière colorante est obtenue en chauffant, en solution aqueuse, une leucobase sulfonée, produit intermédiaire de la naphtazarine avec le chlorhydrate d'une amine aromatique. L'aniline fournit une matière colorante formant avec l'eau une solution violet bleu qui tourne au bleu pur par addition de soude caustique, elle se dissout dans l'alcool, l'acide sulfurique et l'aniline en formant des solutions dont la coloration varie du violet au bleu pur.

Procédé de préparation d'une matière colorante bleue pour laine Farbwerke, autrefois Meister, Lucius et Brüning, à Hœchst-s/M. — (Br. américain 668445. — 24 janvier 1900. — 19 février 1901.)

Cette matière colorante résulte de la combinaison du produit intermédiaire de la naphtazarine avec au moins 3 équivalents d'une monamine de la série du benzène. L'anilide formée ensuite est sulfonée. En employant l'aniline, la matière colorante obtenue se présente sous la forme d'une poudre bleu noir à reflets métalliques, donnant avec l'eau une solution bleue dont la couleur n'est pas altérée par addition d'alcalis et teignant directement la laine en bleu.

Procédé d'obtention d'une matière colorante bleue dérivée du triphénylméthane. Levinstein, à Manchester. — (Br. américain 668580. — 18 avril 1898. — 19 février 1901.)

On oxyde l'acide paranitrotoluène orthosulfonique en liqueur alcaline, au moyen d'un hypochlorite alcalin on neutralise ensuite et continue l'oxydation du sel de sodium de l'acide dinitrostilbèneorthosulfonique formé au moyen du permanganate, on évapore à sec et dissout l'aldéhyde p-nitro-o-sulfobenzoïque qui a pris naissance. Cette aldéhyde est combinée à une amine aromatique alcoylée et la leucobase formée est oxydée.

Nouveau dérivé de l'indigo blanc. Badische anilin und Soda fabrik, à Ludwigshafen. — (Br. américain 657307. — 22 mai 1900. — 4 septembre 1900.)

Ce produit est obtenu en traitant l'indigo blanc par le phosgène en présence de soude caustique. Il est stable au contact de l'air, il est à peu près insoluble à froid dans la soude caustique, à chaud il s'y dissout en donnant une cuve d'indigo blanc. Chauffé avec de l'acide sulfurique, il se dissout dans l'eau en donnant une solution bleue.

Nouvel indigo blanc. Badische anilin und Soda fabrik, à Ludwigshafen. — (Br. américain 657320. — 21 mai 1900. — 24 septembre 1900.)

L'indigo blanc est traité en milieu neutre par l'aldéhyde formique. Il se forme un composé stable qui, en solution alcaline et en présence de l'air donne de l'indigo ; sa formule empirique correspond à celle d'un hydroxyméthylène indigo blanc.

Matière colorante noire sulfurée. Kalle et Cie, à Biebrich. — (Br. américain 667689. — 22 janvier 1900. — 12 février 1901.)

Cette matière colorante est obtenue en chauffant, avec du soufre et des sulfures alcalins, des dérivés carboxylés de la paraoxydinitrodiphénylamine.

Préparation d'un indigo rapidement soluble dans les cuves. Badische anilin et soda fabrik, à Ludwigshafen. — (Br. américain 671344. — 21 mai 1900. — 2 avril 1901.)

On augmente considérablement la solubilité de l'indigo dans les cuves en traitant l'indigo par l'acide sulfurique et décomposant par l'eau la combinaison qui s'était formée Il faut avoir soin de rester au-dessous des points de sulfonation.

Sous cette nouvelle forme, l'indigo possède une couleur brun rouge à reflets bronzés.

Procédé de préparation d'une pâte d'indigo soluble. E. Flick jr., à *Opladen, Allemagne.* — (Br. américain 671994. — 19 janvier. — 16 avril 1901.)

A un mélange intime d'indigo et d'un métal finement divisé on ajoute très graduellement de l'ammoniaque concentré en agitant constamment la masse, quand toute l'ammoniaque a été ajoutée on laisse reposer et filtre.

Procédé de préparation d'ortho et de chlorobenzaldéhyde. Kall et Cie, à Biebrich. — (Br. américain 673887. — 19 avril 1898. — 14 mai 1901.)

Dans ce procédé, l'orthonitrotoluol chloré est porté à l'ébullition avec de l'alcool dilué, de l'acétate de sodium et du carbonate de sodium, l'alcool est séparé par distillation et les huiles traitées par un courant de vapeur d'eau jusqu'à que tout l'alcool orthochlorobenzylique ait été entraîné. Cet alcool de même que l'alcool orthonitrobenzylique qui reste peut être transformé en l'aldéhyde correspondante par un mélange d'acide sulfurique et nitrique par exemple.

Aldéhyde nitrotoluique. Société chimique des usines du Rhône anciennement Gilliard, P. Monnet et Cartier, à Lyon. — (Br. américain 662074. — 3 juin 1899. — 20 novembre 1900.)

Ce dérivé nitré de l'aldéhyde métatoluique cristallise en aiguilles jaunes fusibles à 43-44° C., elle forme avec l'aniline un composé cristallin fusible vers 51°, avec l'hydroxylamine un composé cristallin fusible à 105° et avec la phénylhydrazine une hydrazone fusible à 142° C.

Aldéhyde nitrotoluique. Société chimique des usines du Rhône anciennement Gilliard, Monnet et Cartier, à Lyon. — (Br. américain 662075. — 3 juin 1899. — 20 novembre 1900.)

Cette aldéhyde possède le nitro-groupe en position ortho et le méthyl-groupe en position méta par rapport au groupe aldéhydique, elle fond à 64° C. environ, forme avel l'aniline, l'hydroxylamine de la phénylhydrazine des composés cristallins qui fondent respectivement à 79° 135 et 132° C.

Composé acétonique de l'aldéhyde nitrométatoluique. Société chimique des usines du Rhône anciennement Gilliard, Monnet et Cartier, à Lyon. — (Br. américain 662076. — 3 juin 1899. 20 novembre 1900.)

Ce composé qui résulte de la combinaison de l'acétone avec l'aldéhyde nitrométatoluique se dépose de l'éther, de l'alcool ou du benzène en cristaux fusibles à 104° C. Agité au contact de l'air ou de tout autre agent d'oxydation en solution alcaline faible il donne lieu à la formation d'un indigo teignant les fibres textiles en bleu rougeâtre.

Obtention d'indigo au moyen de leucodérivés, par Badische Anilin und Soda Fabrik, à Ludwigshafen. — (Br. américain 680894. — 21 mai 1901. — 20 août 1901.)

Ce procédé qui s'applique surtout à l'impression consiste à imprimer l'étoffe avec un mélange de soufre et d'un leuco dérivé indigotique puis à provoquer la réaction entre les deux composants.

Procédé de teinture, par Badische Anilin und Soda Fabrik, à Ludwigshafen. — (Br. américain 681613. — 27 mai. — 27 août 1901.)

Ce procédé consiste à soumttre les fibres mordancées ou non à l'action d'un tétrahydroxynaphtalène puis à traiter par un agent d'oxydation.

Procédé de préparation d'une matière colorante sulfurée brune, par W. Epstein et E. Rosenthal, à Francfort. — (Br. américain 681689. — 7 mars 1901. — 3 septembre 1901.)

Ce procédé consiste à chauffer avec du soufre et des sulfures alcalins des dérivés nitrés de benzidines, obtenus en traitant la solution sulfurique des bases avec au moins 2 molécules de nitrate de potassium. Les matières colorantes obtenues sont facilement solubles dans l'eau froide, les acides les précipitent de leur solution aqueuse, elles donnent sur coton mordancé des teintes variant du jaune brun au brun noir.

Matière colorante disazoïque bleue, par Badische Anilin und Soda Fabrik, à Ludwigshafen. — (Br. américain 682510. — 19 juin. — 10 septembre 1901.)

Cette nouvelle matière colorante est obtenue en traitant une dianisidine tétrazotisée par l'acide 1-8-amidonaphtol-α-sulfonique.

Elle se dissout dans l'eau en donnant une solution bleue dans laquelle l'acide chlorhydrique et la soude caustique produisent un précipité bleu violet. Elle se dissout dans l'acide sulfurique concentré avec une coloration bleu vert. Elle peut être réduite par le zinc en solution légèrement alcaline et donne un bain de teinture brun rouge.

Procédé pour teindre avec les matières colorantes sulfurées, par Farbwerke, à Hœchst s/M. — Br. américain 680472. — 6 mai 1900. — 13 août 1901.)

On transforme par réduction les matières colorantes en leuco-dérivés avec lesquels on teint, puis par oxydation on développe les matières colorantes sur la fibre.

Procédé de teinture au moyen de couleurs à l'hyposulfite, par The Clayton Anilin C°, Manchester. — (Br. américain 681117. — 2 février. — 20 août 1901.)

Ces couleurs débarrassées de sulfures, polysulfures ou soufre libre sont amenées à l'état soluble par traitement au sulfite de sodium, le sulfo-dérivé formé est ensuite réduit dans la cuve de teinture par un mélange de glucose et d'alcali.

Matière colorante acide bleue, par Actiengesellschaft für Anilin Fabrikation, à Berlin. — (Br. américain 680732. — 14 mai 1901. — 20 août 1901.)

Cette nouvelle matière colorante de la série du diphénylnaphtylméthane est un dérivé sulfonique du produit de condensation obtenu au moyen d'un dixininobenzophénone tétralkylé et de l'α-dinaphtylamine représenté par la formule :

AzR²

OH — C — (naphtyle) — AzH — (naphtyle)

AzR²

dans laquelle R représente un groupe alkylique.

A l'état sec, cette matière colorante se présente sous la forme d'une poudre bleu indigo soluble dans l'alcool, très facilement soluble dans l'eau froide en donnant des solutions bleues qui ne changent pas par addition de carbonate de sodium mais passent au violet rouge par addition de soude caustique. Dans l'acide sulfurique concentré, elle se dissout en donnant une solution rouge qui, par addition d'eau, devient brune, puis verdâtre et enfin bleue. Cette matière colorante teint la laine en bleu.

Matière colorante jaune orangé, par Badische Anilin und Soda Fabrik, à Ludwigshafen. — — (Br. américain 679172. — 1er avril. — 23 juillet 1901.)

Cette matière colorante monoazoïque est obtenue en traitant par l'acide paranitrophénylpyrazolone carbonique l'acide primulinesulfonique préalablement diazoté sur la fibre.

Elle est difficilement soluble dans l'eau froide, en donnant une solution jaune orange tournant au rouge par addition de soude caustique. Réduite par le zinc en solution salée, elle donne de l'acide primulinesulfonique.

Développée sur fibre, elle donne des teintes oranges résistant bien au savon ainsi qu'aux solutions diluées de carbonate de soude et d'acide chlorhydride et extrêmement bien à la lumière.

Le Propriétaire-Gérant : Dr G. QUESNEVILLE.

SAINT-AMAND (CHER). — IMPRIMERIE SCIENTIFIQUE ET LITTÉRAIRE, BUSSIÈRE.

BREVETS CONCERNANT LES MATIÈRES COLORANTES AU POINT DE VUE DE LEURS APPLICATIONS A LA TEINTURE

Analysés par MM. Wahl, Thabuis et Jandrier

A. — BREVETS ALLEMANDS ACCORDÉS PAR L'OFFICE DE BERLIN

Analysés par M. Wahl

Procédé pour transformer le leuco-indigo en bleu d'indigo, par la Badische anilin und soda-fabrik. — (DRP. 122739. — 9 novembre 1900.)

On fait réagir, sur le leuco-indigo, du soufre finement divisé. Cette réaction peut être effectuée aussi bien sur fibre qu'en dehors de la fibre, et comme les fibres possèdent la propriété de fixer mécaniquement le soufre, on peut employer ce procédé dans la teinture en cuve. La fixation du soufre sur la fibre permet d'activer l'apparition du bleu et permet sa formation déjà dans la cuve. La laine est teinte du premier coup en nuance aussi intense que de la laine non préparée le serait après trois passages. Ce procédé s'applique à toutes les espèces de cuves.

Le soufre n'agit pas simplement comme un mordant, mais il agit comme oxydant, en se combinant à l'hydrogène du leuco-indigo, en donnant de l'hydrogène sulfuré.

Préparation de colorants azoïques substantifs, dérivés de l'acide carbonyldioxydinaphtylaminedisulfonique, par Farbenfabriken vorm. Friedrich. Bayer et C°. — (DRP. 122904. — 16 novembre 1899.)

Les naphtylurées obtenues en faisant réagir le chlorure de carbonyle sur les β amidonaphtolsulfoniques renfermant le groupe OH en méta par rapport à SO^3H, c'est-à-dire de la forme :

OH — AzH — CO — AzH — OH ; SO^3H — SO^3H

sont susceptibles de se combiner à 2 molécules d'un diazoïque ou à 1 molécule de deux diazoïques différents, ou encore à un tétrazoïque.

Les colorants azoïques qui en résultent teignent le coton non mordancé en nuances allant de l'orangé au bleu.

Procédé de purification de l'anthracène brut, par Ernest Wirth, à Dortmund. — (DRP. 122852. — 29 juillet 1900.)

La principale impureté est le carbazol ; on le transforme en dérivé nitrosé en traitant le produit brut par l'acide nitreux en un milieu neutre dans lequel l'anthracène est peu soluble et le nitrosocarbazol, au contraire, très soluble. Les dissolvants convenant à ce traitement sont : la benzine, les huiles de goudron, le sulfure de carbone, le tétrachlorure de carbone. L'acide nitreux peut être récupéré en traitant le nitrosocarbazol par l'acide sulfurique qui met en liberté l'acide nitreux.

Préparation d'urées et de sulfo-urées non symétriques de la série de la naphtaline, par les Farbenfabriken Bayer et C°, à Elberfeld. — (DRP. 123693. — 17 juin 1900. Addition au brevet 116200. — 11 novembre 1899.)

Au lieu d'employer, comme dans le brevet principal, un amidophénolsulfonique unique, on emploie 2 molécules d'amidonaphtolsulfoniques différents et on fait réagir sur eux le chlorure de carbonyle ou le thiophosgène en présence d'un agent capable de se combiner à HCl qui prend naissance. Les urées et sulfo-urées non symétriques obtenues doivent servir à la préparation de colorants azoïques (Voir le brevet anglais correspondant, 12899) (1).

Procédé de préparation de monoiodo et monobromo dérivés des hydrocarbures aromatiques, par Kalle et C°, à Biebrich-s/Rhin. — (DRP, 123746. — 24 juin 1900.)

Ce procédé consiste à traiter l'hydrocarbure par l'acide nitrique et l'iodure ou le bromure de soufre en présence d'un dissolvant neutre.

Procédé de préparation de dérivés de la naphtacridine, par F. Ullmann, à Genève. — (DRP. 123260. — 25 janvier 1899. Addition au brevet 117472. — 4 août 1898.)

Dans le brevet principal (2), l'auteur a indiqué un procédé de préparation de tolinaphtacridine consistant à traiter un mélange de p-toluidine et de β-naphtol par la formaldéhyde. Ce procédé est généralisable, et on peut remplacer la p-toluidine par une autre amine aromatique, l'aniline, l'o-toluidine, l'a-s-métaxylidine, l'acétyl-p-phénylènediamine. On peut fondre ensemble le mélange de β-naphtol, de

(1) Voir le brevet anglais 12899 de 1901, *Mon. scient.*, 1902, brevets, p. 26.
(2) DRP. 117472, *Mon. scient.*, 1901, brevets, p. 225.

trioxyméthylène et d'amine, ou bien on peut faire comme il est indiqué dans le brevet principal : c'est-à-dire combiner l'amine à la formaldéhyde et faire réagir le β-naphtol.

Procédé de préparation de produits de condensation de l'aldéhyde formique avec les diamidoanthraquinones, par la Badische anilin und sodafabrik. — (DRP. 123745. — 9 mars 1900.)

Quand on fait réagir la formaldéhyde sur les diamidoanthraquinones en solution alcoolique et sans acides, il se forme des produits de condensation qui ne possèdent pas par eux-mêmes de propriétés colorantes, mais qui peuvent donner naissance à des colorants par des traitements ultérieurs.

Procédé de préparation de chlorhydrate d'α isatineanilide, par J. R. Geigy. — (DRP. 123887. — 19 janvier 1901.)

Le chlorhydrate d'α-isatineanilide s'obtient en versant une solution sulfurique d'α-isatine dans une solution fortement refroidie d'un chlorure dont le métal n'est pas précipité par l'acide sulfurique, par exemple, le chlorure de sodium. Le chlorhydrate ainsi obtenu sous forme de pâte doit servir à la préparation d'indigo synthétique.

Préparation de leucodérivés de colorants soufrés, par J R. Geigy et C°, à Bâle. — (DRP. 122850. — 3 janvier 1900.)

Dans le brevet 122826 (voir plus haut), on a décrit la préparation de colorants noirs par fusion de p-amidophénol et d'oxyazoïques avec le soufre.

Si on ne chauffe que très peu de temps, c'est-à-dire si l'on s'arrête avant qu'il ne se dégage H^2S, alors que le dégagement d'ammoniaque cesse, on obtient des leucodérivés qui sont transformés en colorants par un chauffage ultérieur avec du soufre.

Procédé de préparation d'acides amidosalicyliques sulfonés, par Joseph Turner, à Turnbridge-Huddersfield (Angleterre). — (DRP. 123115. — 2 novembre 1899.)

Ces acides s'obtiennent en faisant bouillir les acides o et p-nitrosalicyliques avec du bisulfite de sodium en excès.

Remarque. — On ne donne pas les constitutions de ces acides amidosulfoniques, mais généralement le groupe sulfonique entre dans le noyau en para par rapport au groupe nitré qui est transformé en amidé.

Préparation de nitroso-m-phénylènediamine et de nitrosotoluylènediamine, par Ernst Tauber et Franz Walder, à Berlin.

Ce procédé consiste à traiter 1 molécule de métaphénylène ou toluylènediamine par 2 molécules d'acide nitreux dans certaines conditions bien déterminées d'acidité.

Remarque.— On trouvera les détails dans la publication des auteurs dans les *Berichte*, t. XXXIII, p. 2118.

La nitrosation d'une métadiamine est un fait très inattendu, on n'avait jusqu'ici obtenu que des crysoïdines. Dans ce cas particulier, le produit obtenu est :

(Formule : noyau benzénique portant AzH², AzO et AzH²)

Procédé de réduction de dérivés nitrés et azoïques en employant l'étain, par C. F. Bœhringer et Söhne, à Waldhof-Mannheim. — (DRP. 123813. — 30 mars 1900.)

La réduction est opérée en milieu chlorhydrique, avec suffisamment d'étain, pour qu'il se forme du perchlorure d'étain qui est ensuite décomposé par le courant électrique en régénérant la totalité du métal.

Procédé de préparation de colorants noirs directs contenant du soufre, par les Farbwerke Meister, Lucius et Brüninc, à Hœchst. — (DRP. 123694. — 4 septembre 1900.)

L'acide chloronitrophénolsulfonique et le dichloronitrophénol :

(Formules : noyau benzénique portant OH, Cl, AzO², SO³H et noyau benzénique portant OH, Cl, Cl, AzO²)

obtenus en traitant par AzO^3H les produits de la chloruration du chloro ou du dichlorophénolsulfonique, sont fondus avec du soufre et des sulfures alcalins.

Préparation de colorants sulfurés au moyen des p-oxy-$\alpha_1\alpha_2$-nitronaphtylamines, par la Chemische Fabrik Sandoz, à Bâle. — (DRP. 123922. — 12 octobre 1900.)

Ces oxynitronaphtylamines s'obtiennent en faisant réagir les $\alpha_1\alpha_2$-chloronitronaphtaline, $\alpha_1\alpha_2\beta_3$ et $\alpha_1\alpha_2\beta_4$-chloronitronaphtalinesulfoniques, $\alpha_1\alpha_2\alpha_3$ et $\alpha_1\alpha_2\alpha_4$-chlorodinitronaphtaline sur le p-amidophénol, le p-amidophénol-o-sulfonique, etc. Ces produits sont ensuite fondus avec du soufre et des sulfures ou des polysulfures à 130-220°.

Procédé de préparation d'indigo, par la Badische anilin und sodafabrik. — (DRP. 123368. — 13 mars 1900.)

On fond les éthers de la carbonylphénylglycine avec des alcalis ou des alcalino-terreux, dissout dans l'eau la fonte et oxyde par un courant d'air ou par tout autre moyen.

Procédé pour la préparation d'indigo, par H. Erdmann, à Halle. — (DRP. 123695. — 9 septembre 1900.)

Consiste à fondre avec les alcalis des dérivés de l'anthranilidoacétonitrile, tels que l'éther méthylique de l'acétylanthranilidoacétonitrile :

$$C^6H^4 \begin{cases} — COOCH^3 \\ — AzH — \begin{matrix} CH^2 — CAz \\ COCH^3 \end{matrix} \end{cases}$$

On ne dépasse pas 200° et traite ensuite la fonte par un oxydant.

Préparation de thiourées dissymétriques, dérivées de la naphtylaminesulfonique, par les Farbenfabriken Bayer et C°, à Elberfeld. — (DRP. 123886. — 22 juin 1900. Addition au brevet 122286. — 6 décembre 1899.)

On traite un mélange équimoléculaire d'acides amidonaphtolsulfoniques par le sulfure de carbone ; on obtient aussi des sulfourées non symétriques renfermant des groupes OH libres et pouvant être combinées à des azoïques pour donner des colorants directs.

Préparation de matières colorantes trisazoïques, dérivées de l'$\alpha_1\beta_2$-naphtylènediamine-β_3-sulfonique, par Kalle et C°, à Biebrich. — (DRP. 123584 — 30 avril 1897.)

Les colorants polyazoïques noirs renfermant le reste de la p-phénylènediamine avec un groupe AzH^2 libre et répondant à :

$$P \begin{cases} Az = Az — \text{Acide H ou K} — Az = Az — C^6H^4 — AzH^2 \\ Az = Az — \text{Naphtylènediaminesulfo-} \end{cases}$$

s'obtiennent en soumettant les nitrés :

$$P \begin{cases} Az = Az — \text{Acide H ou K} — Az = Az — C^6H^4 — AzO^2 \\ Az = Az — \text{Naphtylènediaminesulfo-} \end{cases}$$

à la réduction alcaline, ou bien en combinant le p-amidobenzèneazoamidonaphtolsulfonique K ou H, à une tétrazo-p-diamine et ensuite à la naphtylènediaminesulfonique.

Préparation de colorants disazoïques secondaires, dérivés des acides nitro-p-amidophénolsulfoniques, par la Badische Anilin und Sodafabrik. — (DRP. 123610. — 1er juin 1898. Addition au brevet 121427. — 13 mars 1898.)

Ces colorants se préparent en diazotant les azoïques suivants :

$$C^6H^2 (OH)(AzO^2)(SO^3H) — Az = Az — \alpha\text{-naphtylamine}$$

les combinant aux naphtols ou leurs dérivés. Après un passage en chlorure, la nuance devient noir pur intense.

Préparation de colorants pour mordants de la série des phtaléines, par Léopold Cassella et C°, à Francfort. — (DRP. 123077. — 16 novembre 1900. Addition au brevet 122352. — 26 juillet 1900.)

Dans le brevet principal, on a revendiqué la condensation des acides amidobenzoylbenzoïques avec les polyphénolbenzéniques. On peut aussi condenser ces acides avec l'acide β-résorcylique. Les colorants obtenus teignent sur mordants et possèdent l'avantage, sur ceux du brevet principal, d'être plus rouges.

Préparation d'un colorant vert sulfuré, dérivé du p-nitrophénol, par J. R. Geigy, à Bâle. — (DRP. 123569. — 1er janvier 1901.)

Jusqu'ici, on employait, pour la fusion avec le soufre, le p-amidophénol. Il n'est pas nécessaire de réduire le p-nitrophénol d'abord, on peut chauffer le p-nitrophénol avec une solution saturée de soufre dans le sulfure de sodium vers 200-240°.

On obtient ainsi un colorant vert.

Préparation d'un colorant brun direct, contenant du soufre, par Dahl et C°, à Barmen. — (DRP. 123612. — 13 juillet 1899.)

Consiste à chauffer des proportions moléculaires de p-amidoacétanilide et de phénol avec un poids double de soufre à 200-250°.

Procédé pour faire des enlevages colorés ou non sur laine teinte en indigo, par la Badische Anilin und Sodafabrik, à Ludwigshafen. — (DRP. 122265. — 6 juillet 1900. Addition au brevet 118287. — 17 janvier 1900.)

Le procédé décrit dans le brevet principal (1) et dans le certificat d'addition 121142, applicable à la soie, peut également être employé pour la laine teinte en indigo. On arrive aussi à des effets qu'il était impossible de produire jusque-là.

Procédé de teinture de la laine en noir au moyen de monoazoïques, par Meister, Lucius et Brüning, à Hœchst. — (DRP. 122686 — 8 juillet 1899.)

Le procédé consiste à teindre la laine avec un mélange de monoazoïques dérivés de la p-phénylènediamine et des acides dioxynaphtalinedisulfonique 1,8 d'une part, et d'azoïques dérivés de l'acide diazopicramique et des acides amidonaphtolsulfoniques 1,8.

(1) *Moniteur scient.*, 1901, brevets, p. 232.

Les premiers de ces azoïques rougissent sous l'influence de la lumière, tandis que les seconds verdissent, le mélange des deux compense ces changements de nuance et constitue un noir égalant le meilleur noir au campêche.

Procédé de teinture de la laine en noir au moyen d'azoïques et de laques métalliques tannifères, par Léopold Cassella, à Francfort. — (DRP. 124869. — 3 juin 1900.)

Les noirs au fer-campêche ont un certain brillant et un certain toucher particulier. On peut arriver à produire un effet semblable en teignant avec un azoïque de la naphtaline et en produisant en même temps des laques au tannin.

On teint, par exemple, avec du « bleu noir naphtyle » et de l'extrait de sumac en ajoutant au bain du sulfate de cuivre, de fer et de l'acide oxalique et en faisant bouillir pendant 3 à 4 heures. On obtient ainsi un beau noir.

Préparation de l'1,4-nitroacétylamidoanthraquinone et de l'1,4-nitroamidoanthraquinone, par les Farbenfabriken Bayer et C°, à Elberfeld. — (DRP. 125391. — 5 juillet 1900.)

L'acétyl α-amidoanthraquinone fournit facilement par nitration la 1,4-nitroacétylamidoanthraquinone (Römer, *Berichte*, t. XV, p. 1790.)

La saponification fournit la diamidoanthraquinone 1,4 qui était inconnue.

AzH(COCH^3)

CO

CO

AzO^2

Préparation de dérivés sulfureux de l'α-isatine anilide, par J. R. Geigy et C°, à Bâle. — (DRP. 125916. — 19 janvier 1901.)

Quand on fait passer un courant de SO^2 dans une solution hydroalcoolique de α-isatine anilide, la solution s'échauffe, se décolore et il se précipite une poudre jaunâtre formée d'une combinaison à molécules égales d'α-isatine anilide et d'acide sulfureux (H^2SO^3). Ce composé doit servir à la préparation de l'indigo.

Procédé de préparation du vert de quinizarine, par les Farbenfabriken Bayer et C° (DRP. 125698. — 29 juillet 1900. Addition au brevet 107730. — 21 octobre 1898.)

Consiste à remplacer dans le brevet 107730 ([1]) le dérivé halogéné par la dichloroanthraquinone 1,4 (Græbe, *Ber.* **32**, p. 1994 et *Ber.* **33**, p. 2019) et à chauffer celui-ci avec des aromatiques primaires. Les atomes de Cl sont remplacés par des restes alphylés et on obtient le vert de quinizarine du brevet 86150.)

Préparation de colorants directs sulfurés, par la Société anonyme des matières colorantes de Saint-Denis, à Paris. — (DRP. 125135. — 22 février 1899.)

Consiste à fondre des proportions équimoléculaires de p-amidophénol et de composés orthoamidoazoïques avec du soufre et des alcalis. Les o-amidoazoïques peuvent être remplacés par des produits qui, par réduction, fournissent les o-amidoazoïques et le p-amidophénol.

Préparation de colorants noirs sulfurés directs, dérivés du p-amidophénol et de l'α-naphtol, par la Société anonyme des matières colorantes de Saint-Denis, à Paris. — (DRP. 125582. — 22 février 1899.)

On fait réagir le soufre et les sulfures alcalins sur un mélange équimoléculaire de p-amidophénol et d'α-naphtol. On obtient aussi un colorant noir direct.

Préparation d'un colorant sulfuré brun direct, dérivé de l'acide nitrodiamidodiphénylaminesulfonique, par Kalle et C°, à Biebrich. — (DRP. 125584. — 20 novembre 1900.)

La dinitroamidophénylamine :

AzO^2 — ⬡ — AzH — ⬡ — AzH^2

AzO^2

chauffée avec des sulfites, se transforme en nitrodiamidodiphénylaminesulfonique qui, fondue avec du soufre et des sulfures alcalins à 120-170°, se transforme en colorant brun direct.

Préparation de colorants directs sulfurés bruns, par Dahl et C°, à Barmen. — (DRP. 125585. — 24 novembre 1899. Addition au brevet 123612. — 13 juillet 1899.)

On fond avec du soufre et des sulfures alcalins les crésols, les naphtols α et β, avec la p-amidoacétanilide.

Préparation d'un colorant direct, dérivé des dinitronaphtalines, par les Farbwerke, Meister, Lucius et Brüning, à Hœchst. — (DRP. 125667. — 10 octobre 1900.)

On chauffe les dinitronaphtalines 1 5 et 1,8 avec du polysulfure de sodium en présence de composés du zinc ou de sels ayant un pouvoir condensant analogue au-dessus de 150°.

---

(1) *Moniteur scientifique*, 1900, brevets, p. 158.

Préparation d'un colorant disazoïque secondaire, dérivé du monoacétyldiamidocrésol, par l'Aktiengesellschaft für anilinfabrikation, à Berlin. — (DRP. 126172. — 9 décembre 1900.)

On diazote l'éther de l'acétyldiamidocrésol ayant pour formule :

CH^3 | AzH^2 — (noyau benzénique) — $AzH.(COCH^3)$ | OCH^3

et on le combine à l'acide α-naphtylamine-6-sulfo ou 7-sulfo, ou même au mélange des deux ; le produit intermédiaire est diazoté à nouveau et combiné à l'acide 2-naphtol-6-sulfonique, puis finalement le groupe acétyle est saponifié.

La constitution de la matière colorante est, par conséquent :

CH^3 | AzH^2 — (noyau benzénique) — $Az = Az$ — (noyau naphtalénique, SO^3H) — $Az = Az$ — (noyau naphtalénique, OH, — SO^3H) | OCH^2

Elle teint le coton non mordancé en bleu foncé (1).

Préparation de colorants de l'anthrachryzone, par les Farbwerke, Meister, Lucius et Brüning, à Hœchst. — (DRP. 125581. — 1er mars 1901.)

Le dibromure de la dinitroanthrachryzone peut être condensé avec les amines aromatiques primaires pour donner des colorants pour mordants.

La condensation s'opère molécule à molécule, mais il est préférable d'employer un excès d'amine. Les teintures obtenues avec ces colorants sont ensuite traitées par les bichromates en solution acide et donnent des verts très beaux et très solides.

Préparation de dérivés bromés des amidooxyanthraquinones, par les Farbenfabriken Bayer. — (DRP. 126015. — 14 octobre 1899.)

On obtient ces composés en traitant la β-amidoanthraquinone ou ses dérivés hydroxylés par le brome en solution aqueuse. On obtient des produits bien cristallisés qui teignent la laine chromée en nuances brunes solides.

Préparation de colorants bleus pour mordants, par les Farbenfabriken Bayer et Co. — (DRP. 126198 — 15 septembre 1900.)

On traite l'acide dinitronaphtalinedisulfonique 1,5,3,7 par le sesquioxyde de soufre.

Préparation d'un colorant monoazoïque violet, dérivé de l'acide $\alpha_1\alpha_4$-amidonaphtol-$\alpha_2\beta_4$-disulfonique, par la Badische anilin und sodafabrik. — (DRP. 125696. — 16 septembre 1900. Addition au brevet 120048. — 27 juin 1900.)

On combine le dérivé diazoïque de l'acide $\alpha_1\alpha_4$-amidonaphtol-$\alpha_1\beta_4$-disulfonique avec l'α-naphtylamine. Le monoazoïque se distingue par sa grande solidité aux alcalis et à la lumière et son grand pouvoir égalisant.

Préparation de colorants dérivés du produit intermédiaire de la naphtazarine, par les Farbwerke, Meister, Lucius et Brüning, à Hœchst. — (DRP. 125574. — 6 octobre 1899.)

Le produit intermédiaire, qui prend naissance dans la fonte de la naphtazarine ou son produit d'oxydation, est chauffé avec de l'aniline au bain-marie pendant un certain temps. Le produit de condensation est ensuite sulfoné.

Préparation d'acide anthragallolsulfonique, par les Farbenfabriken Bayer et Co, à Elberfeld. — (DRP. 125575. — 14 octobre 1899)

On prépare cet acide sulfoné en traitant le bromoanthragallol par l'acide sulfureux ou des sels de cet acide. Le bromure est remplacé par le groupe sulfonique.

Préparation d'alkyldiamidodioxyanthraquinonesulfoniques, par les Farwerke, Meister, Lucius et Brüning, à Hœchst. — (DRP. 125576. — 23 mars 1900.)

On traite par l'acide sulfurique fumant les composés résultant de l'action des agents d'alkylation sur les diamidooxyanthraquinones. Ces composés sont formés d'éthers et de dérivés amidoalkylés. Le produit sulfoné teint la laine en bleu.

Préparation de colorants acides, dérivés de la β-dinaphtyl-m-phénylènediamine, par les Farbwerke, Meister, Lucius et Brüning, à Hœchst. -- (DRP. 125577. — 10 avril 1900.)

Ces colorants s'obtiennent en condensant la β-dinaphtyl-m-phénylènediamine avec les tétralkyldiamidobenzophénones en présence d'acide sulfurique concentré. Les produits ainsi obtenus sont sulfonés et teignent alors la laine sur bain acide en bleu.

Procédé de préparation de colorants bleus ou verts dérivés de l'anthracène, par les Farbenfabriken Bayer et Co, à Elberfeld. — (DRP. 125578. — 27 juillet 1900.)

Le procédé consiste dans la préparation de dérivés alphylamidés de l'anthraquinone en condensant la p-nitro-amidoanthraquinone avec les bases aromatiques primaires.

(1) Voir brevet anglais correspondant, no 2188 de 1901.

Remarque. — La p-nitro-p-amidoanthraquinone se prépare comme il est indiqué dans le brevet 125391 de la même maison, analysé plus haut.

Préparation d'oxyanthraquinones en partant de dérivés de la nitroanthraquinone, par les Farbenfabriken Bayer et Cº, à Elberfeld. — (DRP. 125579. — 12 août 1900.)

On peut remplacer dans les p-nitrooxyanthraquinones le groupe nitré par le groupe oxhydryle, en le traitant à chaud par l'acide sulfurique en présence d'acide borique. Il est nécessaire, dans cette opération, de maintenir la température suffisamment basse pour que la réaction s'arrête là et qu'il ne se produise pas une oxydation ultérieure sous l'influence de l'acide sulfurique ou de l'acide nitreux qui se dégage. La température convenable varie d'un cas à l'autre ; en général, elle a lieu entre 180-150°, tandis que l'oxydation ultérieure n'a lieu que vers 170°.

Préparation de colorants du triphénylméthane solides aux alcalis, par les Farbenfabriken Bayer, à Elberfeld. — (DRP. 125580 — 9 septembre 1900.)

Condensation du tétralkyldiamidobenzhydrol avec la dibenzylmétaxylidinesulfonique, ou bien avec la dibenzylmétaxylidine et sulfonation de la leucobase. La leucobase est ensuite oxydée.

Pour les détails, voir le brevet anglais 184480 de la même maison, analysé dans le *Moniteur*, 1902, brevets, p. 31.

Préparation de colorants azotés de l'anthracène, par les Farbenfabriken Bayer et Cº. — (DRP. 125666. — 17 juin 1900. Addition au brevet 86150. — 14 octobre 1894.)

On traite les amidooxyanthraquinones 1,4-sulfonées ou non, par les bases aromatiques primaires. On arrive aussi à des colorants du type :

AzH — R ; CO ; CO ; AzH^2

dans lesquels R représente un radical aromatique tel que le phényle, le tolyle, etc.

Préparation de colorants acridiniques au moyen de la benzaldéhyde, par la Badische Anilin und Sodafabrik, à Ludwigshafen. — (DRP. 125697. — 8 mars 1898. Addition au brevet 118075. — 13 février 1898.)

On condense 1 molécule d'aldéhyde benzoïque avec 2 molécules de métadiamine et on chauffe le tétraamidotrialphylméthane ainsi obtenu avec le chlorhydrate d'une monamine p-substituée en présence de la monamine libre. La réaction est sans doute la suivante :

AzH^2, AzH^2, — AzH^2 H^2Az —, CH + CH^3, AzH^2 (= AzH^2, — AzH^2) + AzH^2, — AzH H AzH^2 —, — CH^3, CH + AzH^3

Préparation de sels de phénazthionium, par l'Aktiengesellschaft für Anilin Fabrikation, à Berlin. — (DRP. 126602. — 12 décembre 1900.)

Quand on traite la thiodiphénylamine en présence d'un dissolvant convenable par des oxydants en solution acide il se forme des sels du phénazthionium :

Az ; S ; R

Dans le cas de l'oxydation de la thiodiphénylamine par le brome la réaction a lieu suivant :

AzH, S + Br^2 = Az, S, Br + HBr.

Préparation de mesoiodoacridine, par KALLE et Cº, à Briebrich. — (DRP. 126795. — 6 juillet 1900.)

Consiste à traiter la thioacridone par le brome pour la transformer en bromacridine (DRP. 122607) et à décomposer celle-ci par l'iodure de sodium. La monoiodoacridine doit servir à l'usage thérapeutique.

Préparation de bromo β-amidoalzarine, par la BADISCHE ANILIN UND SODA FABRIK, à Ludwigshafen. — (DRP. 126603. — 8 juillet 1900.)

On obtient la bromo-β-amidoalizarine en traitant la β-amidoalizarine en solution sulfurique concentrée à haute température et en présence d'acide acétique glacial par le brome.

Préparation d'un colorant disazoïque secondaire, par l'AKTIENGESELLSCHAFT FÜR ANILIN FABRIKATION, à Berlin. — (DRP. 126173. — 9 décembre 1900.)

On obtient un colorant bleu noir direct en combinant le diazoïque de l'éther de l'acétyldiamidocrésol ;

Avec l'acide naphtylaminesulfonique 1-6 ou 1-7 rediazotant le produit intermédiaire et le combinant avec l'acide γ (amidonaphtol sulfonique-2-8-6) et finalement saponifiant le groupe acétyle.

Pour les détails. Voir le brevet anglais 2188 de 1901, de la même maison.

CH^3 — AzH^2 — — $AzH.(COCH^3)$ — OCH^3

Préparation d'un colorant disazoïque secondaire direct, par l'AKTIENGELLSCHAFT FÜR ANILIN FABRIKATION, de Berlin. — (DRP. 126174. — 31 janvier 1901.)

Au lieu de l'éther méthylique de l'acétyladiamidocrésol du brevet précédent on peut employer l'éther méthylique du dérivé nitré de l'amidocrésol éthérifié.

On le diazote, et le combine d'abord à l'acide naphtylaminesulfonique 1 6 ou 1-7, diazote à nouveau, combine à l'acide γ et réduit le groupe nitré par le sulfure de sodium.

Voir le brevet anglais 2188 de 1901.

CH^3 — AzO^2 — — AzH^2 — OCH^3

Préparations de colorants bleus et verts de la série de l'anthracène, par les FARBENFABRIKEN BAYER, à Elberfeld. — (DRP. 126392. — 23 septembre 1899.) — Addition au brevet 107730. — 21 octobre 1898.)

Les produits de substitution halogénés de l'α-amidoanthraquinone décrits dans le brevet 115048 (*Mon. Scient.*, 1901, brevets p. 137) sont traités par les bases aromatiques primaires et les produits de condensation sont ensuite sulfonés et transformés en produits solubles.

Préparation de produits dihalogénés de la 1-5-diamidoanthraquinonedisulfonique, par les FARBENFABRIKEN BAYER, à Elberfeld. — (DRP. 126393. — 8 octobre 1898. — Addition au brevet 104901. — 5 juin 1898.)

Dans le brevet principal on a préparé des dérivés dihalogénés de la diamidoanthraquinone en faisant agir sur elle 4 atomes d'un élément halogène.

On peut remplacer la diamidoanthraquinone par la 1-5-diamidoanthraquinonedisulfonique.

Préparation de colorants du groupe de la thiazine, par l'AKTIENGESELLSCHAFT FÜR ANILIN FABRIKATION. — (DRP. 126410. — 12 décembre 1900.)

Le procédé consiste à traiter par un oxydant en milieu acide un mélange en proportions moléculaires de thiodiphénylamine et d'un composé amidé.

On peut également employer un mélange de 1 molécule de thiodiphénylamine et 2 de l'amine. Pour les détails voir le brevet anglais analysé dans le *Moniteur*.

Préparation de colorants disazoïques dérivés des acides introamidophénolsulfoniques, par la BADISCHE ANILIN UND SODA FABRIK. — (DRP. 125491. — 21 décembre 1898. — Addition au brevet 121427. — 13 mars 1898.)

Ces colorants s'obtiennent en combinant le diazoïque de l'acide 2-amido-6-nitrophénol-4-sulfonique ou de l'acide 2-amido-4-nitrophénol-6-sulfo avec l'α-naphtylamine ou ses acides sulfoniques, diazotant le produit ainsi obtenu et le combinant avec un acide dioxynaphtalinesulfonique.

La constitution de ces colorants est exprimée par :

OH — AzO^2 — — Az = Az — (naphtalène) — Az = Az — Acide { Dioxynaphtalinesulfo 1. 8. 4. amidooxynaphtalinesulfo 1, 8. 4 ou 1. 8. 5. — SO^3H

Ils teignent en nuance bleu noir.

Préparations de colorants azoïques substantifs dérivés des acides thiocarbonyldioxydinaphtylaminedisulfoniques, par les Farbenfabriken Bayer, à Elberfeld. — (DRP. 126133. — 13 décembre 1899. — Addition au brevet 122904. — 16 novembre 1899.)

Les urées obtenues d'après le brevet 122904 (analysé plus haut) dans l'action de thiophosgène ou de sulfure de carbone sur des acides amidonaphtolsulfoniques dont les groupes OH et AzH^2 ne se trouvent ni en ortho ni en méta se combinent avec 2 molécules d'un diazoïque pour donner des colorants substantifs rouges ou bleus [1].

Préparation d'un colorant brun substantif, par Wilhelm Epstein, à Francfort. — (DRP. 126165. 4 décembre 1900. — Addition au brevet 125699. — 27 mai 1900.)

Consiste à chauffer avec le soufre et les sulfures alcalins les dérivés nitrés obtenus résultant de l'action de 2 molécules de $KAzO^3$ sur une solution sulfurique de tétralkylbenzidines. Les colorants ainsi obtenus teignent le coton non mordancé en brun intense.

Préparation de dérivés de la β-naphtylamine, par la Badische Anilin und Soda Fabrik. — DRP. 125589. — 28 septembre 1900. — Addition au brevet 122570. — 11 septembre 1900.)

Dans le brevet 122570 (voir plus haut) on a décrit un procédé permettant de préparer des dérivés substitués de la β naphtylamine et qui consiste à traiter les dérivés β-amidés ou β-oxy par les sulfites et les amines aromatiques.

Si on remplace l'amine aromatique simple par une amine qui possède déjà des propriétés colorantes comme la fuchsine, on obtiendra un colorant teignant la laine en bleu. (Voir le brevet anglais 18726. 1901, brevets, p. 32.)

Préparation de colorants de la série du vert de quinizarine, par les Farbenfabriken Bayer et Cº à Elberfeld. — (DRP. 126803. — 9 seprembre 1900. — Addition au brevet 107730. — 21 octobre 1898.)

Procédé consistant à traiter les p-nitrochloroanthraquinones obtenus par nitration d'α-halogénoanthraquinones par les amines primaires.

Dans cette réaction les radicaux négatifs, Cl et AzO^2 sont remplacés par le reste de l'amine aromatique et on obtient des colorants du groupe du vert de quinizarine. La réaction s'exprime par :

$$C_6H_4\langle{}^{CO}_{CO}\rangle C_6H_2(AzO^2)(Cl) + 2\,AzH^2R = C_6H_4\langle{}^{CO}_{CO}\rangle C_6H_2(AzHR)_2 + HCl + AzO^2H$$

Préparation de tétraamidoanthraquinonesulfoniques, par les Farbwerke, Meister Lucius et Brüning, à Hœchst. — (DRP. 126804. — 14 mars 1901.)

Les dérivés nitrés obtenus en nitrant les acidyldiamidoanthraquinones sont traités par les sulfites ou les bisulfites alcalins. Les groupes nitrés sont réduits en même temps que les groupes SO^3H entrent dans la molécule

Préparation de colorants thiaziniques dérivés de la phénanthrènequinone, par Alfred Friess, à Mulhouse (Alsace). — (DRP. 126963. — 6 février 1901.)

Procédé consistant à condenser la phénanthrènequinone avec les acides thiosulfoniques des paradiamines.

Préparation de colorants sulfurés bruns, par la Badische Anilin und Soda Fabrik, à Ludwigshafen. — (DRP. 126965. — 1er mars 1901.)

On fond avec le soufre et les sulfures alcalins la dinitroacétanilide :

$$C_6H_3(AzH(COCH^3))(AzO^2)_2$$

Le colorant obtenu est un brun teignant le coton sans mordant.

Préparation de colorants sulfurés, par les Farbwerke, Meister, Lucius et Brüning, à Hœchst. — (DRP. 127090. — 18 octobre 1900. — Addition au brevet 125667. — 10 octobre 1900.)

Dans le brevet principal [2] on a décrit des colorants obtenus en fondant avec le soufre et les sulfures alcalins les dinitronaphtalines 1-5 ou 1 8. On peut remplacer celle ci par les acides sulfoniques qui se préparent en faisant bouillr les dinitronaphtalines avec des sulfites alcalins. La fusion de ces produits avec du soufre se fait en présence de combinaisons zinciques.

Préparation de colorants cétoniques de la dioxynaphtaline $\alpha_1\alpha_4$, par Martin Lange, à Amsterdam. — (DRP. 126199. — 30 septembre 1900.)

On condense les dioxynaphtalines $\alpha_1\alpha_4$ avec les chlorures ou les anhydrides des acides carboxylés

(1) Voir les détails dans le brevet anglais 12899 de la même maison. *Mon. Scient.*, 1902, brevets, p. 26.
(2) Analysé plus haut.

gras ou aromatiques. On obtient ainsi des dioxynaphtocétones qui donnent des laques colorées ; les laques alumineuses sont jaunes ou oranges. (Voir le brevet anglais 21970 analysé ici, 1901, brevets, p. 258.

Préparation d'un colorant soufré brun direct dérivé de la dinitronaphtaline $\alpha_1\alpha_4$, par les Farbwerke, Meister, Lucius et Brüning, à Hœchst. — (DRP. 125583. — 23 octobre 1900.)

Les produits obtenus par l'action des sulfites sur les dinitronaphtalines $\alpha_1\alpha_4$ sont fondus avec le soufre et les polysulfures alcalins. On obtient des colorants directs bruns.

Préparation d'un colorant brun sulfuré dérivé de la métatoluylinediamine et de l'acide oxalique, par J. R. Geigy et Cᵒ, à Bâle. — (DRP. 125586. — 13 décembre 1900.)

On fond avec le soufre et les sulfures alcalins la métatoluylèneoxamide de Schiff et Banni (*Lieb. Ann.*, t. CCLXVIII, p. 313) en présence d'une molécule de métatoluylènediamine, ou bien le produit de condensation de 1 molécule d'acide oxalique avec 2 molécules de métatoluylènediamine. La température est portée jusque vers 300°.

Préparation de colorants bruns sulfurés, par J.-R. Geigy. — (DRP. 125587. — 10 janvier 1901.)

On fond des mélanges de m-toluylènediamine et d'acide thiodiglycolique ou d'acide succinique avec des polysulfures à haute température.

On obtient ainsi des colorants bruns directs.

Préparation de colorants sulfurés, par les Farbwerke, Meister, Lucius et Brüning, à Hœchst. — (DRP. 125588. — 13 janvier 1901.)

On chauffe la dinitrooxydiphénylamine ou bien la nitroamidooxydiphénylamine avec des sulfites neutres en solution aqueuse et le produit obtenu est ensuite fondu avec du soufre et des sulfures alcalins. Le colorant teint le coton non mordancé en brun.

Préparation de produits de condensation des p-amidophénols avec les bisulfites, par les Farbwerke, Meister, Lucius et Brüning, à Hœchst. — (DRP. 125668. — 28 septembre 1900.)

Le procédé consiste à chauffer les amidophénols avec des bisulfites sous pression.

Préparation de colorants azoïques substantifs dérivés des acides dioxydinaphtyléthylènediaminedisulfoniques, par les Farbenfabriken Bayer et Cᵒ. — (DRP. 126801. — 24 juillet 1900.)

Ces acides sulfoniques :

$$SO^3H - C_{10}H_5(OH) - AzH - CH = CH - AzH - C_{10}H_5(OH) - SO^3H$$

s'obtiennent en condensant les chlorures bromurés d'éthylène avec l'acide amidonaphtolsulfonique-2-5-7. Ils se combinent aux diazoïques pour donner des colorants substantifs ayant une grande affinité pour la fibre et une grande solidité.

Préparation de disazoïques et de polyazoïques, par la Société pour l'Industrie chimique, de Bâle. — (DRP. 126802. — 7 avril 1901.)

Les azoïques dont il est question se rapportent au type :

$$C_{10}H_2(Az = Az - R)(SO^3H)(AzH^2)(R_1 - Az = Az)(OH)$$

dans lequel R et R_1 peuvent être identiques ou différents. Ces colorants se préparent en combinant l'acide amidonaphtolsulfonique 2-5-7 en solution acide de préférence en milieu acétique avec un diazoïque ou 1 molécule d'un composé résultant de la combinaison d'1 molécule d'une tétrazodiamine avec un composant ordinaire. Quand la combinaison est complète, on rend alcalin et combine avec une nouvelle molécule d'un diazoïque identique au premier ou différent.

Les colorants ainsi obtenus possèdent des nuances très pures et teignent non seulement la laine mais aussi le coton sans mordant, et les teintures sont solides aux acides, aux alcalis et au chlore.

Transformation des α-alphylidoanthraquinones en composés acridiniques, par les Farbenfabriken Bayer et Cᵒ. — (DRP. 126444. — 10 juin 1900.)

Les α-alphlidoanthraquinones ou les dérivés de substitution sont transformés en composés plus basiques quand on les traite par les déshydratants.

Ces nouveaux produits qui constituent sans doute des acridines d'un genre spécial dérivent des α-alphylidoanthraquinones par une anhydrisation intense.

AzH CO CO $- H^2O =$ Az CO

Les agents déshydratants les plus actifs sont pour ce cas : le chlorure de zinc, l'acide phosphorique, l'acide chlorhydrique, l'acide sulfurique, etc.

Quand on emploie l'acide sulfurique, il est nécessaire qu'il ne soit pas trop concentré sans cela il y aurait formation de dérivés sulfonés.

L'acide à 60-80 % H^2SO^4 est celui qui convient le mieux. Les nouveaux composés se forment en général facilement et cristallisent bien.

Voir le brevet anglais correspondant n° 7398.

Procédé pour produire l'indigo sur la fibre, par Kalle et C°, à Briebrich. — (DRP. 126595. — 31 janvier 1900. — Addition au brevet 108722. — 11 novembre 1898.)

Une partie de l'épaississant employé dans le brevet principal est remplacée par de l'huile pour rouge turc. L'épaississant consistait en dextrine et alcali, mélangé à du sel d'indigo. L'emploi de l'huile pour rouge turc a pour but d'empêcher que la couleur épaissie ne pénètre trop profondément dans le tissu.

Préparation de d'o-odinitrodiphényle, par Fritz Ullmann, à Genève. — (DRP. 126961. — 22 janvier 1901.)

Les sels de cuivre agissent sur le diazobenzène ou sur les dérivés p-halogénés en dégageant l'azote et en remplaçant le groupe azoïque par l'élément halogène.

La réaction est différente avec l'orthonitrodiazobenzène, l'azote est éliminé et les deux noyaux se soudent pour donner l'o-odinitrodiphényle à côté d'une petite quantité de dérivé halogéné :

$$2.\ C^6H^4 \begin{cases} Az = AzX \\ AzO^2 \end{cases} = Az^4 + \begin{matrix} C^6H^4 - C^6H^4 \\ | \qquad\quad | \\ AzO^2 \quad AzO^2 \end{matrix}$$

Voir les communications de Niementowski et de Ullmann et Russell. *Berichte*, 1901, p. 3324 et 3802.

Préparation de l'acide isatoïque, par les Farbwerke, Meister, Lucius et Brüning, à Hœchst. — DRP. 127138. — 21 mars 1901.)

Quand l'hypochlorite réagit sur la phtalimide en présence d'un excès d'alcali, il se forme de l'acide anthranilique ; au contraire quand on évite l'excès d'alcali et qu'on traite la phtalimide en suspension dans l'eau par les hypochlorites, c'est l'acide isatoïque qui prend naissance.

Préparation d'acide trinitrobenzoïque au moyen de trinitrotoluène, par la Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, à Frankfort. — (DRP. 127325. — 8 mars 1901.)

L'oxydation du groupe méthyle se fait facilement et avec de bons rendements en oxydant le trinitrotoluène en solution sulfurique par l'acide chromique.

Préparation de dérivés Az-acidylés des éthers indoxyliques, par les Farbwerke Leonhardt, à Mühlheim. — (DRP. 126962. — 12 mai 1900.)

On sait que les éthers acétylphénylglycine carboniques, sont transformés en éthers indoxyliques, quand on les chauffe avec de l'éthylate de soude. Les auteurs sont arrivés à préparer des éthers indoxyliques acidylés à l'azote, en faisant agir avec précaution les dérivés du phénylglycocolle carbonique en solution alcoolique avec du méthylate ou de l'éthylate de sodium.

Les dérivés acidylés ainsi obtenus sont transformés en indigo en les chauffant avec des alcalis ou avec de l'acide sulfurique.

Préparation de nitrosorésorcine, par Kalle et C°. — (DRP. 127283. — 20 mars 1901.)

Il se forme de la nitrosorésorcine quand on chauffe l'acide acétylmétanilique avec des alcalis caustiques en vases clos vers 130°.

Préparation de dérivés naphtaléniques azotés, solubles dans les alcalis, par les Farbwerke, Meister, Lucius et Brüning, à Hœchst. — (DRP. 127295. — 26 avril 1900.)

Les dérivés tri et tétranitrés de la naphtaline se dissolvent dans les alcalis ; les produits formés sont bruns mais n'ont pas de caractères colorants par eux-mêmes. Fondus avec les sulfures alcalins ils sont transformés en matières colorantes.

Préparation de colorants disazoïques mixtes, par Kœhler, à Offenbach. — (DRP. 127140. — 7 août 1900.)

Ces colorants qui constituent des bordeaux pour coton possèdent la formule :

$$\begin{matrix} C^6H^4 - Az = Az - C^6H^3 \begin{cases} OH \\ COOH \end{cases} \\ | \\ C^6H^4 - Az = Az - \beta_1\text{-}\alpha_3\text{-amidonaphtolsulfonique } \beta_4 \end{matrix}$$

Ils s'obtiennent en combinant le produit intermédiaire : benzidine acide salicylique avec l'acétylamidonaphtolsulfonique $\beta_1\alpha_3\beta_4$. La benzidine peut être remplacée par la tolidine, la dianisidine, la p-phénylènediamine.

(Voir les détails dans le brevet anglais 14725, analysé dans le *Moniteur Scientifique*, 1902, brevets, p. 25.

Préparation de colorants directs dérivés du benzoylamidonaphtolsulfonique $\beta_1\alpha_3\beta_4$, par la Farbenfabriken Bayer et Cᵒ à Elberfeld. — (DRP. 127141. — 22 août 1900.)

On obtient des colorants monoazoïques substantifs, en combinant un diazoïque à l'acide amidonaphtol sulfonique $\beta_1\alpha_3\beta_4$ dans lequel on a substitué le radical benzoyle dans le groupe amidé.

Avec l'aniline, la p-chloraniline, l'acide p-amidobenzoïque. On obtient des orangés, l'amidoacétanilide, la β-naphtylamine-α_2-sulfo donnent des rouges.

Tous ces colorants se distinguent par leur pureté et leur solidité aux acides.

Préparation d'acides tétraamidoanthraquinonesulfoniques, par les Farbwerke, Meister, Lucius et Brüning, à Hœchst. — (DRP. 127341. — 22 février 1901.)

Procédé consistant à sulfoner les tétraamidoanthraquinones, ou les dérivés acétylés obtenus par réduction des produits de nitration des diacétyldiamidoanthraquinones. Les acides tétraamidoanthraquinonesulfoniques teignent la laine en bain acide en bleu pur, devenant gris ou noir par un chromage subséquent.

Préparation de colorants sulfurés directs, par J. R. Geigy et Cᵒ, à Bâle. — (DRP. 126964. — 16 décembre 1900.)

Ces colorants se forment en fondant le produit de condensation de 1 molécule d'anhydride phtalique avec 2 molécules de métatoluylènediamine avec du soufre et des sulfures en présence de 1 molécule de métatoluylènediamine. On arrive aussi à des bruns-substantifs.

Préparation de colorants basiques, par les Farbenfabriken Bayer et Cᵒ, à Elberfeld. — (DRP. 127245. — 12 février 1901. — Addition au brevet 121837. — 21 juillet 1900.)

Condensation du phénylindol avec l'hydrol de Michler. Dans le brevet principal on a revendiqué la condensation d'α-méthylindol avec les benzhydrols.

Préparation de colorants de l'anthraquinone, par les Farbenfabriken Bayer et Cᵒ. — (DRP. 127532. — 22 mars 1900. — Addition au brevet 114199. — 21 janvier 1889.)

L'action du brome sur l'érythrooxyanthraquinonesulfonique fournit de la dibromoérythrooxyanthraquinone :

Celle ci condensée avec les amines aromatiques fournit des colorants bleus ou verts pour laine.

[Formule : noyau anthraquinonique (CO, CO) portant OH, Br, Br]

Préparation de colorants bleu vert pour mordants, par la Badische Anilin und Soda Fabrik, à Ludwigshafen. — (DRP. 127425. — 15 août 1899.)

On obtient des colorants bleu-verts, appartenant probablement au groupe des oxazines en chauffant les nitrosoalkylmétaamidophénols en solution aqueuse, acide en présence d'agents réducteurs. La formation du colorant se fait très rapidement et avec de bons rendements, et les produits obtenus teignent sur mordants métalliques. On peut les employer à la teinture de la laine chromée ou bien traiter les teintures sur laine non préparée, par des sels de chrome.

Préparation de colorants substantifs contenant du soufre, par la Clayton Aniline Cᵒ à Manchester. — (DRP. 127440. — 25 mai 1899. — Addition au brevet 120560. — 19 octobre 1898.)

Dans le brevet principal (1) les auteurs ont indiqué la préparation de colorants sulfurés par oxydation des acides paradiamine dithiosulfoniques en présence d'amines ou de diamines. Dans cette opération on peut remplacer les acides dithiosulfoniques par les acides monothiosulfoniques il se forme également des colorants substantifs.

Préparation de colorants substantifs noirs, par la Badische Anilin und Soda Fabrik, à Ludwigshafen s/Rhin. — (DRP 127441. — 22 mars 1901. — Addition au brevet 112298. — 9 juillet 1899.)

Au lieu d'employer comme dans le brevet principal la dinitrodioxydiphénylmétaphénylènediamine on emploie ici un chlorodinitré que l'on obtient par condensation de 1 molécule de 3-5-dinitro-1 2-4-trichlorobenzène et 2 molécules de paraamidophénol.

[Formule : noyau benzénique portant Cl, Cl, Cl, AzO^2, AzO^2]

Préparation de colorants disazoïques pour coton, par Léopold Cassella et Cᵒ, à Francfort. — (DRP. 127362. — 2 novembre 1898. — Addition au brevet 121-667. — 2 novembre 1898.)

Ces colorants dérivent de la naphtylènediaminesulfonique $\alpha_1\alpha_2\beta_3$ ou $\alpha_3\alpha_2\beta_4$. Ils se produisent sur fibre en diazotant les composés du type

$$C^{10}H^5\begin{cases}SO^3H\\ AzH^2\\ Az = Az - C^{10}H^6\begin{cases}SO^3H\\ OH\end{cases}\end{cases}$$

et les combinant à l'acide de Clève.

(1) Voir *Moniteur Scientifique*, brevets 1901, p. 237.

Préparation de monoazoïques bruns pour laine dérivés de l'acide mononitro o-amidophénolsulfonique, par les FARBWERKE, MEISTER, LUCIUS et BRÜNING, à Hœchst. — (DRP. 127419. — 29 novembre 1898.)

On diazote les acides nitroamidosulfoniques

OH
AzO^2 — — AzH^2
SO^3H

ou

OH
SO^3H — — AzH^2
AzO^2

et les combine à la m-phénylènediamine, la m-toluylènediamine ou leurs acides sulfoniques.

Préparation de colorants polyazoïques substantifs, par KŒHLER, à Offenbach. — (DRP. 127447. 24 octobre 1899.)

Ces matières colorantes qui teignent le coton en nuances bleu à bleu vert se préparent en combinant les monoazoïques des β-diazonaphtolsulfoniques et de l'acide toluylènediaminesulfonique-1-2-6-4 avec une paradiamine puis le produit intermédiaire avec une nouvelle molécule d'un monoazoïque ou d'une amine ou d'un phénol.

Préparation d'un colorant substantif noir, par l'AKTIENGESELLSCHAFT FÜR ANILIN FABRIKATION, à Berlin. — (DRP. 127312. — 10 juillet 1900.)

Procédé consistant à fondre avec du soufre et des alcalis le produit de l'action de 1 atome de soufre sur 1 molécule de o-p-diamidophénol. On peut aussi faire réagir le soufre et les sulfures en solution aqueuse. On obtient un colorant direct noir.

Préparation d'un colorant brun substantif, par le Dr Arthur KŒTZLE, à Francfort. — (DRP. 127466. — 26 mars 1901.)

Fusion avec le soufre et les sulfures alcalins du produit obtenu en chauffant la p-amidoacétanilide avec du sulfure de carbone en un milieu approprié.

Procédé pour obtenir un noir d'oxydation inverdissable, par Dr C. DREHER, à Fribourg. — (DRP. 127361. — 18 décembre 1900.)

On emploie, au lieu d'aniline, un mélange d'aniline et de métanitraniline, par exemple :

6 parties d'aniline, 6 parties de métanitraniline, 16 parties HCl concentré, 2 1/2 de chlorhydrate d'ammoniaque, 6 parties chlorate de soude, 2 parties nitrate de cuivre et 1000 parties d'eau.

Avec ces proportions, on obtient par oxydation un noir inverdissable, la métanitraniline seule donnerait un brun.

Préparation de colorants de la série de l'anthraquinone, par les FARBENFABRIKEN, BAYER et C°. — (DRP. 127438. — 3 novembre 1899, addition au brevet 191805. — 3 septembre 1897.)

On condense avec les amines aromatiques la nitrooxyanthraquinonesulfo 1 4 obtenue en nitrant et sulfonant l'érythroanthraquinone. Le groupe nitré est remplacé par le groupe aromatique, et on arrive à des colorants sulfoniques du bleu de quinzarine.

OH
CO — SO^3H
CO
AzO^2

⟶

OH
CO — SO^3H
CO
AzHR

Préparation d'un colorant brun direct, par la BADISCHE ANILIN UND SODAFABRIK, à Ludwigshafen. — DRP. 127676. — 26 avril 1901.)

Fusion de l'hexanitrodiphénylamine avec le soufre et les sulfures alcalins. On obtient un colorant brun direct.

Préparation d'un colorant noir direct, par l'AKTIENGESELLSCHAFT FÜR ANILINFABRIKATION. — (DRP. 137835. — 7 décembre 1899.)

Consiste à chauffer le dinitrophénol 1-2-4 avec du soufre et des sulfures alcalins en solution aqueuse à ébullition.

B. — BREVETS FRANÇAIS

Analysés par M. Thabuis

Production d'un colorant noir soufré, par Badische anilin und Soda Fabrik, rep. par Blétry. — (Br. 313902. — 30 août 1901. — 16 décembre 1901.)

Objet du brevet. — Le nitrosophénol se combine molécule à molécule avec le 1-2-4-dinitro-chlorobenzène en formant un composé insoluble dans les acides et alcalis dilués. La combinaison peut avoir lieu à basse température ; le produit légèrement réduit se dédouble en p-amidophénol et 1-2-4-trinitrophénol. Il peut donc être considéré comme l'éther diphénylique de la quinonoxime. Cependant la matière colorante obtenue en le fondant avec des sulfures ou polysulfures alcalins n'est pas la même que celle préparée avec les deux composés pris isolément.

Description. — *Exemple* : 10 kilogrammes d'alcool à 50° C., 1 kilogramme de nitrosophénol, 1,1 kil. acétate de sodium cristallisé 1,7 de chlorodinitrobenzène sont mélangés, au bout de 12 heures la réaction est terminée. Le produit fond à 165° C. 1 kilogramme de ce produit est introduit dans une solution de 4 kilogrammes de sulfure de sodium cristallisé et 1,2 kil. de soufre dans 2 litres d'eau. Cette solution est portée préalablement à 80° C. On chauffe à 115° jusqu'à cessation de dégagement d'hydrogène sulfuré et d'ammoniaque, soit 1 heure 1/2 et l'on sèche à 150° C. 200° C. Employer tel quel. Colorant plus intense et plus corsé que celui obtenu avec le p-amidophénol et le 1-2-4-trinitrophénol séparés.

Production de colorants bleus directs pour coton, par Actiengesellschaft für anilin Fabrikation, rep. par Chassevent. — (Br. 313947. — 27 août 1901. — 17 décembre 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à chauffer les indophénols dérivés de la p-amidodialcoylaniline et du phénol avec du soufre et des sulfures alcalins en présence de glycérine et précipiter le colorant par des agents oxydants.

Description. Exemple : 15 kilogrammes d'indophénol, 15 kilogrammes de soufre, 60 kilogrammes de sulfure de sodium, 25 kilogrammes de glycérine sont chauffés à 150° pendant 3 heures. La masse verdâtre est diluée dans l'eau et précipitée par un courant d'air. En solution sulfurée teint le coton en bleu verdâtre très pur.

Production d'acide p-chloro-o-amido salicylique et d'un colorant diazoïque qui en dérive, par Badische anilin und Soda Fabrik, rep. par Blétry. — (Br. 314134. — 9 septembre 1901. — 20 décembre 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à préparer l'acide p-chloro-o-amido salicylique et à le transformer en disazoïque très précieux.

Description. — Pour cela on chlore l'acide salicylique dans le nitrobenzène. On prend 138 kilogrammes d'acide salicylique, 700 kilogrammes de nitrobenzène, puis on introduit à 50-60° C. en agitant fréquemment 71 kilogrammes de chlore, on sépare l'acide par le carbonate de sodium ; 2° On dissout à 30-40° C. ; 344 kilogrammes des produits, 160 kilogrammes d'acide sulfurique à 66° Bé. On agite, coule dans un mélange refroidi de 218 hilogrammes d'acide azotique à 40° Bé, 518 kilogrammes d'acide sulfurique monohydraté sans dépasser 0° C. La nitration se fait en agitant 3-4 heures, puis on verse sur 2 000 kilogrammes de glace où encore on presse ; 3° on délaye 375 kilogrammes d'acide nitré ou une quantité correspondante de tourteau humide dans l'eau avec suffisamment de carbonate de sodium pour neutraliser. Le mélange de couleur rouge est additionné de 2700 kilogrammes de bisulfite à 40° Bé et chauffé 1 heure 1/2 à 3 heures au cohobateur. Quand la solution est incolore on ajoute 1 200 kilogrammes d'acide chlorhydrique à 21° Bé jusqu'à expulsion totale de l'acide sulfureux, l'acide est précipité en grande partie en petits cristaux aiguilles ; la partie en solution est précipitée par un alcali, il fond à 236° C. ; 4° 18,75 kil. de cet acide amidé son traités par 600 kilogrammes d'eau chaude additionnée d'une quantité équivalente de soude caustique. On laisse refroidir, on ajoute une solution concentrée de 6,9 kil. de nitrite de sodium, on introduit rapidement 35 kilogrammes d'acide chlorhydrique à 21° Bé. On fait couler le diazo en aiguilles jaunes dans une solution de 24,5 de 1-6-naphtylamine sulfonate de sodium dans 400 litres d'eau. On agite une heure environ et l'on ajoute 13,6 kil. d'acétate de sodium cristallisé ; on agite pendant 7 heures en maintenant à 40° C. La combinaison est terminée au bout de 12 heures. On ajoute de la soude caustique jusqu'à dissolution, puis une solution concentrée de 6,9 kil. de nitrite, 60 kilogrammes d'HCl à 21° Bé. On agite un quart d'heure, on verse le diazo brun additionné au préalable de soude dans solution de 16 kilogrammes de β-naphtol dans 13 kilogrammes de soude caustique à 40° Bé. Le colorant se dépose.

Préparation d'un colorant insoluble au moyen de 4-chloro-2-anisidine et de β-naphtol, par Badische anilin und Soda Fabrik, rep. par Blétry. — (Br. 314135. — 9 septembre 1901. — 20 décembre 1901.)

Cl

— AzH^3

OCH^3

Objet du brevet. — Production d'un colorant très vif, fixe aux alcalis, au lavage, au frottement et ne salissant pas les blancs, en combinant le β-napthtol avec le diazo de la 4-chloro-2-anisidine qui n'a pas été décrite et qui s'obtient facilement par ébullition du mono-nitro-p-dichlorobenzène avec de l'alcool méthylique et de l'alcali caustique et par réduction du chloronitroanisol obtenu par les réducteurs ordinaires :

Description. — 1° Faire bouillir 5 heures environ, 192 kilogrammes de nitro-p-dichlorobenzène 250 kilogrammes d'alcool méthylique, 40 kilogrammes de soude caustique à 40° Bé, distiller, la majeure partie de l'alcool méthylique. Le chloronitranisol obtenu

fond à 94° C. Réduire en chauffant à 90° C. avec un mélange d'acide acétique et de fer ; la réaction est assez violente et s'achève en 3 heures ; neutraliser et entraîner la chloroanisidine par un courant de vapeur d'eau. Ecailles incolores, brillantes, fusibles à 84°. Dérivé acétyle fond à 106° C. ; 2° 31,5 kil. d'anisidine chlorée, 1000 litres d'eau, 70 kilogrammes de HCl, solution concentrée de 14 kilogrammes de nitrite sont mélangés. Après diazotation, ajouter 40 kilogrammes d'acétate de sodium cristallisé et porter à 2000 litres ; 3° Passer l'étoffe au foulard dans une solution de 20 kilogrammes de β-naphtol, 50 kilogrammes de sulforicinate, 20 kilogrammes de soude caustique à 40° Bé, 910 kilogrammes d'eau pour sécher. L'étoffe est ensuite passée au foulard dans la solution de diazo étendue, pendant deux minutes environ, puis rincée, savonnée pendant cinq minutes à 50°C. dans une solution de 5 kilogrammes de savon pour 1000 litres d'eau ; puis laver, sécher, humecter de nouveau et calandrer.

Production de nouveaux colorants de la série des acridines, par Manufacture Lyonnaise de matières colorantes, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 314266. — 14 septembre. — 26 décembre 1901.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation de colorants de l'acridine allant du jaune à l'orange et très intenses, consistant à chauffer avec de la formaldéhyde sous pression des colorants dérivant de l'acridine ou leurs leuco-dérivés contenant des groupes amidés primaires ou secondaires.

Description. — *Exemple :* 25,6 kil. de tétramido ditolylméthane, 270 litres d'eau, 90 kilogrammes de HCl à 21° Bé sont chauffés en autoclave pendant 7 heures à 145-150° C. Laisser refroidir, ajouter 8,1 kil. d'une solution de formaldéhyde à 38 %, refermer, chauffer 6 heures à 125° ; laisser refroidir à 80° C, refouler le produit dans 2000 litres d'eau salée. Le colorant est précipité On filtre et sèche. Teint le coton tanné et cuir en jaune rougeâtre vif.

Procédé de préparation et de purification d'une matière colorante contenant du soufre, par Kalle et Cie, rep. par Armengaud aîné. — (Br. 314570. — 28 septembre 1901. — 7 janvier 1902.)

Objet du brevet. — Matière colorante dérivée des produits de condensation analogues à la thiourée provenant de la p-nitro-o-amidooxydiphénylamine fondue avec du soufre et des sulfures alcalins.

Description. — *Exemple :* Chauffer 10 heures au réfrigérant à reflux 24,3 kil. de nitroamido-p-oxydiphénylamine dans 200 litres d'alcool, 15 kilogrammes de sulfure de carbone, filtrer et laver avec un peu d'alcool ; 2° 5 kilogrammes de cette combinaison sont introduits dans une masse fondue, placée au bain d'huile, composée de 40 kilogrammes de sulfure de sodium et 16 kilogrammes de soufre à 110°-115° C. On élève peu à peu à 145° C. Quand la masse est épaissie on l'introduit dans un four à cuire dans le quel on la fait sécher pendant 3 heures à 145° C. Employer directement. On peut purifier la matière colorante en la dissolvant dans l'eau et ajouter du chlorure de sodium, on fait passer un courant d'air, on filtre et sèche. Pour enlever le restant du soufre, traiter par le bisulfite de sodium étendu, séparer le soufre non dissous par filtration et précipiter par le chlorure de sodium et un courant d'air. En ajoutant de la glycérine à la masse en fusion, on peut économiser une forte proportion de soufre et de sulfure.

Nouveau procédé pour extraire une matière colorante des gousses ou cosses de cotonnier et nouveau produit obtenu, par American By products Company, rep. par French, rep. par Chassevent. — (Br. 314629. — 1er octobre 1901. — 8 janvier 1902.)

Objet du brevet. — Procédé consistant, après extraction des matières grasses, à laisser fermenter les cosses jusqu'à commencement de dégagement d'ammoniac, puis à soumettre à l'action de l'eau, soit sous pression pendant 2 heures et demie, soit à l'ébullition à l'air libre, puis à employer l'extrait colorant obtenu.

Procédé de purification de l'indigo brut, par Compagnie Parisienne de couleurs d'aniline, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 314681. — 2 octobre 1901. — 10 janvier 1902.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter l'indigo brut, obtenu par le procédé Heumann, par la pyridine, pour le purifier.

Description. — 400-500 parties de pyridine, 100 parties d'indigo moulu sont chauffées au bain-marie. On filtre, puis on lave avec de la pyridine fraîche jusqu'à ce qu'elle ne soit plus colorée ou légèrement bleuâtre, mais non rougeâtre. On sépare l'indigo de la pyridine par de l'eau, puis on lave aux acides dilués et l'on sèche., etc.

Procédé de production du phénylamido acétonitrile de ses homologues et de ses produits de substitution, par Compagnie Parisienne des couleurs d'aniline, rep. Armengaud jeune. — (Br. 314860. — 9 octobre 1901. — 15 janvier 1902.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à condenser le nitrile glycolique avec l'aniline.

Description. — *Exemple :* 1° 93 parties d'aniline, 5,7 p. de nitrile glycolique sont chauffés au bain-marie en solution aqueuse jusqu'à disparition de l'aniline. On laisse refroidir, on fait recristalliser dans l'éther ou la ligroïne. Fusion 42-43° C. ; 2° 18 parties d'anthranilate de sodium sont chauffées en solution aqueuse avec 5 parties de nitrile glycolique.

Procédé de fabrication de flavopurpurine pure seule ou mélangée avec l'isopurpurine et de l'alizarine avec obtention simultanée d'acide anthraflavique pur ou de son mélange avec l'acide isoanthraflavique et de la monoxyanthraquinone, par Société Wedekind, rep. par Chassevent. — (Br. 314914. — 9 octobre 1901. — 17 janvier 1902.)

Objet du brevet. — Procédé ayant pour but la préparation de flavopurpurine seule ou mélangée avec de l'isopurpurine et de l'alizarine exempte d'oxyanthraquinones non colorantes, particulièrement d'acide anthraflavique et de monooxyanthraquinone avec obtention simultanée des corps indiqués en dernier et consistant à traiter les matières colorantes finies à séparer, qui sont : 1° La fusion d'alizarine à nuance jaune et de soude ou de potasse ; 2° la fusion d'alizarine à nuance jaune et

d'alcali et de chaux mélangées avec un excès d'alcali et de chaux, de manière à ce que les sels calcaires des oxyanthraquinones colorants se séparent complètement, tandis que les sels alcalins des oxyanthraquinones non colorants demeurent en solution. Dans tous les cas, on ne doit pas prendre une quantité d'alcali qui soit inférieure à 100 % de la totalité de l'alcali et à 40 % de la totalité de la chaux, le tout étant réglé d'après la quantité totale des oxyanthraquinones.

Production de colorants indigotiques halogénés, par Badische Anilin und Soda Fabrik, rep. par Blétry. — (Br. 315180. — 19 octobre 1901. — 25 janvier 1902.)

Objet du brevet. — Production d'acides phénylglycine-o-carboxyles halogénés, en traitant par les halogènes l'acide phénylglycine-o-carboxylé et l'acide ω-cyanométhylanthranilique, puis à saponifier les acides ω-cyanométhylanthraniliques halogénés et en préparant l'acétylindigo halogéné par traitement des dérivés halogénés ci-dessus avec de l'anhydride acétique, enfin en obtenant l'indoxyle halogéné par saponification des dérivés acétylés, enfin préparation de l'indigo halogéné par oxydation au moyen d'un courant d'air. Les dérivés halogénés des acides sus-indiqués sont obtenus en traitant directement les dits acides par les halogènes en solution acétique cristallisable.

Préparation de matières colorantes noires contenant du soufre, par Rolle et Cᵒ, rep. par Armengaud aîné. — (Br. 315458. — 29 octobre 1901. — 5 février 1902.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter par le soufre et les sulfures alcalins le produit de condensation obtenu avec le dinitrochlorobenzol et un mélange équimoléculaire de p-phénylènediamine et d'acide p-amidosalicylique obtenu par réduction du colorant azoïque préparé avec la p-nitraniline et l'acide salicylique.

Description. — Matière colorante obtenue avec 28 kilogrammes de p nitraniline et 50 kilogrammes d'acide salicylique, 500 kilogrammes d'eau, 500 kilogrammes de solution saturée de chlorure de sodium, 100 kilogrammes de zinc pulvérisé. On chauffe, on filtre et après réduction, on lave. A la liqueur ayant 15 000 litres, on ajoute 60 kilogrammes d'acétate de sodium cristallisé, on porte à 90-95° C., puis on ajoute, en agitant 80 kilogrammes de dinitrochlorobenzène. Quand la réaction est terminée, on prend 35 kilogrammes du produit de condensation sec isolé, 100 litres d'eau, 6 kilogrammes de soude caustique à 40° B. On fait couler la bouillie à environ 35° C. dans 80 litre de sulfure de sodium, 30 kilogrammes de soufre et 100 litres d'eau. On évapore, chauffe à 120° au bain d'huile et on sèche à 150° C. Employer directement.

Préparation de matières colorantes sulfurées brunes, par Rolle et Cᵒ, rep. par Armengaud aîné. — (Br. 315648. — 5 novembre 1901. — 15 février 1902.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à fondre à température élevée, les dérivés de la m-toluylènediamine avec du soufre et du sulfure de sodium; ou à fondre les matières colorantes diazoïques mono ou primaires de la m-toluylènediamine avec les diazoïques des amines facilement volatiles avec le soufre et le sulfure de sodium.

Description. — *Exemple :* Un peu d'eau, 80 kilogrammes de sulfure de sodium et fondre à 110-120° C., avec 30 kilogrammes de soufre, on introduit dans la masse, en agitant, 21 kilogrammes de triamidotoluène ($CH^3(AzH^2)^3$ 1-2-4-5) et on élève la température à 200-220° ; 2° remplace le triamidotoluène par 30 kilogrammes d'aniline-azo-m toluylènediamine.

Préparation de colorants sulfurés, par Actengesellschaft für Anilin Fabrikation, rep. par Chassevent. — (Br. 315669. — 6 novembre 1901. — 17 février 1902.)

Objet du brevet. — Procédé de production de colorants sulfurés au moyen d'indophénols, consistant à chauffer ces derniers ou leurs produits de réduction, leucoindophénols, en solution aqueuse au bain-marie avec du soufre et des solutions sulfureuses.

Description. — *Exemple :* 25 parties de sulfure de sodium, 13 parties de soufre, 5 parties d'eau, 5 parties d'indophénol, provenant de l'oxydation combinée du p-amidophénol et de l'acide $\alpha_1\beta_1$-naphtylaminesulfonique, sont mis pendant 24 heures au bain-marie. On sépare le précipité formé. Il est soluble dans l'eau chaude. Teint le coton en vert foncé en solution dans le sulfure de sodium. La couleur vire au bleu par l'eau oxygénée.

Même brevet cert. d'add. — (Br. 315669. — 15 novembre 1901. — 3 mars 1902.)

Objet du brevet. — Opérer en solution alcoolique bouillante au lieu de solution aqueuse.

Production de colorants azoïques, par Badische Anilin und Soda Fabrik, rep. par Blétry. — (Br. 315932. — 14 novembre 1901. — 28 février 1902.)

Objet du brevet. — Certains dérivés aromatiques peuvent échanger leurs halogénés ou leurs groupes nitrés ou sulfonés contre des oxhydryles, des amides, des anilides ou sulfo, quand ils contiennent en ortho l'halogène (Cl) et surtout en para un groupe nitré et, en outre, un ou plusieurs groupes ou atomes négatifs, nitrés, sulfonés, carboxylés, aldéhydiques, etc. Or, lorsque les groupes nitros etc., sont en para ou ortho vis à-vis d'un diazo actif, pouvant facilement, sous l'influence d'agents alcalins, même à froid perdre le groupe nitré, etc., qui est remplacé par un oxhydryle, on obtient alors des dérivés d'o ou p-diazophénols inconnus ou préparés jusqu'ici par voie détournée.

Description. — *Exemple :* Pour préparer l'acide 2-3-6 trichloranilino 5-sulfonique (Beilstein et Kurbatow, *Liebigs Annalen*, 1, 192-231), on peut opérer de la façon suivante : 92 parties de trichlorobenzène, 350 parties d'acide sulfurique fumant à 23 % d'anhydride libre, sont mélangées sans dépasser 50° C., jusqu'à ce qu'une tâte soit soluble dans l'eau. On introduit alors 100 parties d'un mélange nitro sulfurique contenant 36 % d'acide azotique et 14 % d'acide sulfurique (SO^3) libre en maintenant la température au-dessous de 50° C. Après disparition de l'acide azotique verser sur 500 parties de glace additionnée d'environ 200 parties de chlorure de sodium. Le nitrochlorobenzènesulfonate de sodium se

dépose, on filtre, presse et sèche. On introduit 250 parties de ce sel dans 1 200 parties d'eau, 100 parties de fer en poudre et 25 kilogrammes d'acide acétique à 30 %. La réaction étant terminée on alcalinise par la soude et on sépare par filtration, on acidifie la liqueur filtrée encore chaude, par l'acide chlorhydrique. L'acide trichloroaniline sulfonique cristallise en paillettes incolores. On prépare le diazo en faisant dissoudre 14 kilogrammes d'acide trichloranilinesulfonique dans 150 litres d'eau chaude, on refroidit à 25-30° C., on additionne de 3,5 kil. de nitrite de sodium, 12 kilogrammes d'acide chlorhydrique à 21° B. Le diazo se précipite, on ajoute 34 kilogrammes d'acétate de sodium dissous dans 100 litres d'eau, un quart d'heure après, le diazo normal se dépose pour faire place au diazo de l'acide amidodichorophénolsulfonique. On verse le diazo dans une solution aqueuse de 7,5 kil. de naphtol-β additionné d'un excès de soude à 40° B. Le colorant violet est rapidement formé, on précipite par le chlorure de sodium.

Préparation de nouvelles combinaisons de l'acridinium, par Compagnie Parisienne de couleurs d'aniline, rep. par Armengaud, jeune. — (Br. 316467. — 2 décembre 1901. — 21 mars 1902.)

Objet du brevet. — Procédé ayant pour but la préparation d'acridines benzylées en α, c'est-à-dire à azote, faisant partie du noyau du milieu inconnues jusqu'à ce jour, consistant à chauffer les bases d'acridine correspondantes avec du chlorure de benzyle avec ou sans dissolvant indifférent, par exemple les nitrobenzènes colorants jaune orangé à rouge brun à nuances très pures et très solides.

Description. — Exemple : 12 kilogrammes de jaune d'acridine (base du colorant) sont chauffés à 110-120° C. avec 30 kilogrammes de nitrobenzène. On ajoute 7 kil. de chlorure de benzyle ; on chauffe à 145-150° C. Au bout d'une demi-heure, on verse dans l'eau, le nitrobenzène est entraîné par la vapeur d'eau. On filtre ; on précipite par le sel marin et l'acide chlorhydrique. Poudre jaune orangé qui teint le coton mordancé en jaune verdâtre.

Production de nouvelles matières colorantes substantives noires, par Levinstein, à Manchester, rep. par Crespin. — (Br. 316576. — 5 décembre 1901. — 27 mars 1902.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à faire réagir un mélange de soufre et de sulfure de sodium à l'ébullition ou à une température plus élevée sur un mélange de dinitrophénol et d'un oxyazoïque ou d'acide picrique ou d'acide picramique et d'un oxyazoïque.

Description. — Exemple : 85 kilogrammes de sulfure de sodium cristallisé, 18,4 kil. de soufre, 50 litres d'eau, sont chauffés et dans la solution on introduit peu à peu un mélange de 18,4 kil. de dinitrophénol et 9,2 kil. d'oxyazobenzène. On chauffe au réfrigérant ascendant, jusqu'à ce que la matière n'augmente plus. On sépare par les moyens ordinaires. Teint le coton en noir vert.

Production de colorants bleus pour laine, par Manufacture Lyonnaise de matières colorantes, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 316720. — 9 décembre 1901. — 9 avril 1902.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à condenser la p-diazoacétylalcoylaniline avec les sulfos de la 1-8 dioxynaphtaline et à saponifier l'azo ainsi obtenu. Colorants très purs et très solides à la lumière.

Description. — 17 kilogrammes de p-amidoacétyléthylaniline, 35 kilogrammes d'acide chlorhydrique, 6,9 kil. de nitrite de sodium, verser le diazo à 3° C. dans 32 kilogrammes de 1-8 dioxynaphtaline-3-6-disulfo, contenant un excès d'acétate de sodium. On chauffe au bout de quelques heures à 50° C., on précipite par le chlorure de sodium. On dissout dans 1 200 litres de soude caustique à 50 %, on fait bouillir une heure, on acidule par l'acide chlorhydrique et on précipite par le chlorure de sodium.

Procédé pour la fabrication de matières colorantes de jaune à jaune orange de la série de l'acridine, par Compagnie Parisienne de couleurs d'aniline, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 316721. — 9 décembre 1901. — 9 avril 1902.)

Objet du brevet. — Chauffer le tétraamidoditolylméthane en présence d'un excès d'acide minéral ou le jaune d'acridine, avec l'acide monochloracétique à des températures élevées.

Description. — 180 parties de sulfate de tétraamidoditolylméthane, 1 000 parties d'eau chaude, 120 parties d'acide chlorhydrique, 60 parties d'acide monochloracétique sont chauffés à 140° C. pendant 2 heures ; on filtre et précipite par le sel marin.

Production de colorants bleus solides pour coton, par Manufacture Lyonnaise de matières colorantes, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 316762. — 10 décembre 1901. — 10 avril 1902.)

Objet du brevet. — Diazoter le p-amidoacétylalcoylaniline, copuler avec 1-6 ou 1-7 naphtylaminesulfo, rediazoter et combiner avec une seconde molécule du même acide, et après nouvelle diazotation, copuler avec un naphtol ou une dioxynaphtaline un amidonaphtol ou leurs sulfos et saponifier le groupe acétyle par des alcalis ou des acides.

Description. — Exemple : Diazoter 17,8 kil. de p-amidoacétyléthylaniline avec 31 kilogrammes d'acide chlorhydrique à 19° B., 6,9 kil. de nitrite de sodium. Verser dans la solution obtenue 27 kilogrammes de 1-7-naphtylaminesulfonate de sodium. Au bout de 3 heures, ajouter 14 kilogrammes d'acétate de sodium et 30 kilogrammes de carbonate sodique, précipiter le colorant par le sel marin. Dissoudre dans 400 litres d'eau ; diazoter avec 6,9 kil. de nitrite de sodium et 47 kilogrammes d'acide chlorhydrique à la température de 0° C. Après 3 heures, ajouter 84 kilogrammes d'acétate de sodium et 27 kilogrammes du même acide sulfonique. Enfin, porter à 50° C, après 2 heures. On alcalinise ensuite avec 46 kilogrammes de carbonate de sodium et on précipite par le chlorure de sodium. Redissoudre dans 500 litres d'eau bouillante, ajouter 6,9 kil. de nitrite à la solution à 0° C., 58 kilogrammes d'acide chlorhydrique ; le diazo est versé dans 24 kilogrammes d'acide 2-amido-5-naphtol-sulfonique dissous dans 69 kilogrammes de carbonate sodique. On chauffe à 60° C. Après 3 heures, on filtre, désacétyle en traitant par 280 kilogrammes de lessive de soude le produit dissout dans 1 500 litres d'eau bouillante.

Production de nouveaux colorants de la série du triphénylméthane, par Actiengesellschaft für Anilin Fabrikation, rep. par Chassevent. — (Br. 316836. — 12 décembre 1901. — 15 avril 1902.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à condenser l'acide sulfonique d'une amine tertiaire, l'alcoylbenzylaniline avec la p-dialcoylamido-o-tolylaldéhyde (Br. F. n° 198415-256148). Colorants bleu clair, stables à la lumière.

Description. — *Exemple :* 191 parties de diéthylamido-o totylaldéhyde, 58,5 p d'éthylbenzylanilinesulfo et d'acide sulfurique dilué, sont chauffés 12 à 16 heures dans un réfrigérant ascendant, précipiter par le chlorure de sodium, après alcalinisation. Enfin, oxyder par le bioxyde de plomb. Teint laine en bain neutre ou acide en bleu clair.

C. — BREVETS ANGLAIS

Analysés par M. Wahl

Préparation de matières colorantes de la série des thiazines, par F. Kehrmann, à Genève. — (Br. anglais 23902. — 31 décembre. — 2 novembre 1901.)

Objet du brevet. — Préparation de phénazthionium en traitant la thiodiphénylamine par les agents oxydants.

Description. — Quand on oxyde la thiodiphénylamine par le chlore, le brome, le bioxyde de plomb, le bichromate etc., elle est transformée en dérivé du phénazthionium :

Az
S
R

dans lequel R indique le reste de l'acide.

Ces dérivés du phénazthionium possèdent la propriété de réagir très facilement, par exemple, quand on soumet à l'oxydation en présence d'un ou de 2 molécules d'amines, il y a production de matières colorantes :

Az, S, R′ $+ H^2AzR + O =$ Az, S, R′ — AzHR

Az, S, R′ $+ 2\,H^2AzR + O^2 =$ RHAz — Az, S, R′ — AzHR

Cette réaction peut même se faire en une seule phase, c'est-à-dire que ces mêmes composés s'obtiennent en oxydant simultanément la thiodiphénylamine et des amines aromatiques.

De plus, au lieu de prendre 2 molécules d'une même amine, ont peut effectuer la réaction successivement avec 1 molécule de deux amines différentes et obtenir ainsi des dérivés dissymétriques.

Exemples. — 199 parties de thiodiphénylamine sont dissoutes dans l'alcool fortement refroidi, on y ajoute une petite quantité d'acide bromhydrique et une solution alcoolique de brome en ayant soin de maintenir la température de — 15° à — 20°. Après quelque temps le bromure de phénazthionium cristallise. Chauffé avec l'aniline il donne le chlorure de dianilido phénazthionium :

C^6H^5AzH — Az, S, Cl — $AzH — C^6H^5$

qui teint le coton mordancé au tannin en bleu-vert.

Remarque. — Dans toutes ces formules de constitution, l'auteur admet que le soufre est tétravalent. Cette hypothèse de la tétravalence du soufre et de l'oxygène ainsi que les propriétés basiques de ces atomes dans les molécules organiques rencontre de nombreux partisans.

(Voir à ce sujet les mémoires de Baeyer, Kehrmann, Green, etc., Berichte, 1901.)

Préparations de matières colorantes dérivées de l'anthracène, par les Farbenfabriken Bayer et C°. — (Br. anglais 21897. — 3 décembre 1900. — 2 novembre 1901.)

Objet du brevet. — Condensation du nitro-érythro-oxy-anthraquinone sulfonique ou de dérivés halogénés de l'érythro-oxyanthraquinone avec les amines aromatiques.

OH, CO, CO, — SO^3K, AzO^2

Exemple. — On chauffe au bain-marie 10 parties de sel de potassium de l'acide sulfoné de la nitro-érythro-oxy-anthraquinone (obtenue en sulfonant et nitrant ensuite l'érythro-oxy-anthraquinone) 200 parties d'acide acétique à 50 % et 100 parties de p-toluidine jusqu'à ce que la masse devienne bleu-vert. Le tout est versé dans HCl, et le produit qui se sépare est filtré

et purifié. Les matières colorantes obtenues avec d'autres dérivés teignent la laine chromée au bleu-vert.

Préparation de mono et dibromo indigo et méthode d'application, par Arnold Rahtjen, à Hambourg. — (Br. anglais 11022. — 28 mai 1901. — 9 novembre 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à faire réagir le brome ou le chlore sur l'indigo naturel ou artificiel.

Description. — Les éléments halogènes sont amenés à réagir sur l'indigo finement pulvérisé en suspension soit dans le sulfure de carbone soit dans l'acide acétique.

Préparation d'un colorant bleu-gris pour coton, par Meister, Lucius et Brüning.— (Br. anglais 392. — 7 janvier 1901. — 16 novembre 1901.)

Objet du brevet. — Procédé qui consiste à faire réagir l'hydrogène sulfuré sur la dinitronaphtaline en solution dans l'acide sulfurique et à fondre le produit formé avec les sulfures alcalins.

Description. — En faisant réagir H^2S sur la dinitronaphtaline 1,5 dissoute dans l'acide sulfurique à 66° B. on obtient un produit insoluble dans les alcalis. En modifiant les conditions en ce qui concerne la concentration de l'acide, on peut obtenir des produits différents. Tous ces dérivés fondus avec des sulfures alcalins à 130-160° fournissent des colorants qui teignent le coton en bleu-gris, devenant noir par un passage en cuivre.

Préparation d'une matière colorante dérivée de la 1,5-dinitronaphtaline, par les Farbwerke, Meister, Lucius et Brüning, à Hœchst. — (Br. anglais 751. — 11 janvier 1901. — 23 novembre 1901.)

Objet du brevet. — Préparation d'un colorant bleu par le traitement de la 1,5-dinitronaphtaline par H^2S en présence d'acide chlorosulfurique.

Exemple. — 50 parties en poids de 1,5-dinitronaphtaline sont dissoutes dans 400 parties d'acide chlorosulfurique et on fait passer dans cette solution un courant d'hydrogène sulfuré. Le liquide se fonce et la température s'élève à 130-140°C.; on achève la réaction en maintenant à 120° pendant 5 heures. Le produit est versé sur de la glace et le précipité purifié en le dissolvant dans le carbonate de sodium ; séché il constitue une poudre foncée soluble dans l'eau chaude et teignant la laine en bleu-violet (1).

Préparation de nouvelles matières colorantes et de produits intermédiaires, par K. Dehler à Offenbach s/Mein. — (Br. anglais 22397. — 8 décembre 1900. — 23 novembre 1901.)

Objet du brevet. — 1° Préparations des oxytriazols et de leurs dérivés sulfoniques en fondant avec les alcalis les acides triazolsulfoniques obtenus par oxydation des colorants azoïques dérivés de la β-naphtylamine ; 2° préparation des matières colorantes en combinant une molécule ou deux d'un diazoïque aux oxytriazols précités.

Description. — Ce brevet se rapporte à une nouvelle série de produits pouvant servir de matière première à la préparation des azoïques.

Ce sont des dérivés du triazol qui s'obtiennent par oxydation, en solution alcaline ou acide des colorants azoïques sulfonés de la β-naphtylamine. Les acides triazolsulfonique sont fondus avec la potasse ce qui permet d'effectuer le remplacement de SO^3H par OH, sans que le groupe triazol soit attaqué. Les triazols peuvent également être sulfonés par l'acide sulfurique fumant, acide dioxy-triazol disulfonique.

Exemple. — En sulfonant pendant 4 heures l'acide triazol disulfonique dérivé du colorant 2,6-naphtylamine sulfonique azo-2,6-naphtylamine-disulfonique avec 2 ou 3 fois son poids d'acide sulfurique à 25 $^0/_0$ SO^3 à 100-120°, il en résulte un acide tétrasulfonique que l'on peut isoler à l'aide de sel marin. Cet acide fondu avec la soude caustique à 200°, à l'autoclave donne l'acide dioxy-triazole-disulfonique.

Ces acides oxy-triazole sulfoniques se combinent aux diazoïques pour donner des colorants teignant le coton directement si l'on a employé comme diazoïques ceux dérivés des diamines, de la déhydrothiotoluidine.

Préparation de nouveaux produits pouvant servir à la fabrication des matières colorantes, par la Badische Aniline und Soda Fabrik, à Ludwigshafen s/Rhin. — (Br. anglais 22989. — 15 décembre 1900. — 23 novembre 1901.)

Objet du brevet. — Fusion avec le soufre et les sulfures alcalins de nouveaux dérivés de la diphénylamine.

Description. — On condense une molécule de 1,3,4,6-dinitro dichlorobenzène avec une molécule de p-amidophénol, puis le produit de condensation est traité par un sulfhydrate alcalin ou un acide xanthique. Il se forme un thiophénol ou un dérivé xanthique. Ces nouveaux produits sont fondus avec du soufre et des sulfures alcalins et donnent des colorants directs teignant le coton en noir verdâtre devenant bleu indigo par une oxydation.

Perfectionnements dans la préparation d'acridines hydroxylées, par Léopold Cassella et Cº, à Francfort. — (Br. anglais 23419. — 21 décembre 1900. — 23 novembre 1901.)

Objet du brevet. — Traitement du tétra amido-ditolyl-méthane ou de la diamidodiméthylacridine par les acides minéraux dilués sous pression.

Description. — Les hydroxyacridines n'ont été obtenues jusqu'ici que par des procédés peu pratiques et l'on ne connaît que très peu d'entre elles. On sait qu'en traitant le tétraamidoditolylmé-

(1) *Remarque.* Ce colorant pourrait bien être identique à celui décrit dans le brevet 6053 de 1900. Voir *Moniteur scientifique*, 1901, brevets, p. 259.

thane (obtenu par l'aldéhyde formique et la m-toluylènediamine) par les acides minéraux, on obtient la 2,7-diamido 4,5-diméthylacridine. Si l'on pousse le traitement plus à fond, cette dernière échange ses deux groupes amidés contre les groupes hydroxyles en se transformant en 2.7-amido-oxy ou 2,7-dioxy-4,5-diméthyl acridine

Exemple. — On chauffe 35 kilogrammes de sulfate de tétraamidoditolylméthane, avec 250 litres d'acide sulfurique à 10 % dans un autoclave pendant 10 heures à 180-200°. Le produit est dissous dans l'eau chaude, oxydé par un courant d'air et la solution filtrée pour séparer la dioxyacridine qui aurait pu se former ; la solution, additionnée de NaCl laisse déposer le colorant. L'amido oxydiméthylacridine cristallise en aiguilles brunes solubles dans les acides minéraux dilués et dans les alcalis caustiques; elle se dissout dans l'alcool avec une fluorescence vert foncé, et teint le coton tanné en jaune verdâtre (1).

Préparation d'un colorant noir substantif, par la Société Anonyme des matières colorantes et produits chimiques de Saint-Denis, à Paris. — (Br. anglais 999. — 15 janvier 1901. — 30 novembre 1901.)

Objet du brevet. — Extension des brevets antérieurs, consistant à traiter les phénols ou amines par le chlorure de soufre et à fondre le produit obtenu avec les sulfures alcalins en présence de dérivés des diphénylamines.

Description. — Au lieu des amidooxydiphénylamines employées dans le brevet 18409 de 1899 et 1150 de 1900 (2), les auteurs se servent de produits plus compliqués phénylcrésylamines, phénylnaphtylamines, etc., ou bien des dérivés nitroamidés.

Exemple. — On ajoute 200 parties de chlorure de soufre à 160 parties de phénol : il se dégage HCl, puis on chauffe le mélange pendant une heure à 150-160° on y ajoute, 130 parties d'amidonitrooxydiphénylamine (obtenue par réduction de la p-oxydinitrodiphénylamine au moyen de Na^2S). On chauffe à 170-190° pendant 2-3 heures, et ajoute 400 parties de sulfure de sodium. La température est portée à 180-200° et la masse est employée en teinture.

Ces colorants sont analogues à ceux des précédents

Préparation de colorants directs, par l'Aktiengesellschaft für Anilin Fabrikation, de Berlin. — (Br. anglais 2188. — 31 janvier 1901. — 30 novembre 1901.)

Objet du brevet. — Préparation de colorants disazoïques directs, au moyen des éthers des diamidocrésols :

CH^3, AzH^2, AzH^2, OR

Description. — Ces colorants se préparent en diazotant le dérivé acétylé de ce diamidocrésol ou en diazotant le nitroamidocrésol et réduisant ensuite le groupe nitré ; mais les colorants qui sont obtenus possèderont l'une ou l'autre des formules isomériques, suivant la méthode qui leur a donné naissance :

x — Az = Az — X — Az = Az — [noyau : CH^3, AzH^2, OR]

ou

AzO^2 — [noyau : CH^3, OR] — Az = Az — X — Az = Az — x

Dans ces formules X, représente l'un ou l'autre des acides α-naphtylaminesulfo de Clève et x un acide amidonaphtolsulfo.

La préparation de ces colorants ne présente pas de difficultés, les nuances obtenues vont du gris au bleu noir et peuvent être diazotées sur fibre.

Préparation d'un colorant noir direct, par l'Aktiengesellschaft für Anilin Fabrikation. — (Br. anglais 330. — 5 janvier 1901. — 7 décembre 1901.)

Objet du brevet. — Ebullition de la dinitrochlorooxydiphénylamine avec une solution aqueuse de soufre dans les sulfures alcalins.

Description. — La dinitrochlorooxydiphénylamine a pour constitution :

AzO^2 — [noyau, AzO^2] — AzH — [noyau, Cl] — OH

et s'obtient en condensant le dinitrochlorobenzène avec le chloroamidophénol. 31 parties de ce composé sont ajoutés à une solution de 60 parties de S et 150 parties de sulfure dans 180 parties d'eau; après 40 heures d'ébullition, la solution foncée est oxydée par un courant d'air. Le colorant teint le coton en noir verdâtre.

Préparation de matières colorantes du groupe de l'anthracène, par la Badische Anilin und Soda Fabrik, à Ludwigshafen. — (Br. anglais 1358. — 21 janvier 1901. — 7 décembre 1901.)

Objet du brevet. — Action des acides sulfoniques des amines aromatiques sur les dinitroanthraquinones, en vase clos sous pression.

---

(1) Voir le brevet français correspondant, *Moniteur scientifique*, 1901, brevets p. 245.
(2) Voir *Moniteur scientifique*, brevets 1901, p. 78 et 197.

Description. — Les auteurs ont montré que les nitroanthraquinones se condensent avec les amines aromatiques pour donner des composés qui sont soumis ultérieurement à la sulfonation (brevet 7591 de 1899). De même, les nitroanthraquinones peuvent être remplacées par leurs acides sulfoniques ou les oxynitroanthraquinone (brevets anglais 25080 de 1899 et 9506 de 1898). Dans un brevet français 270387 19 janvier 1898, on a décrit la condensation de l'acide sulfanilique avec l'acide dinitroanthrachryzone disulfonique en solution aqueuse au bain-marie. Les auteurs ont trouvé que cette réaction peut être généralisée à toutes les nitroanthraquinones, les groupes alphylsulfonés prennent sans doute la place du groupe nitré. Seulement, cette réaction ne se fait que sous pression et en vase clos, c'est la seule modification que les auteurs apportent au procédé du brevet 270387.

Préparation de colorants bleus, par la Société anonyme de matières colorantes et produits chimiques de Saint-Denis, à Paris. — (Br. anglais 2839. — 9 février 1901. — 7 décembre 1901.)

Objet du brevet. — Modification au brevet 999 (plus haut) consistant à cesser la réaction du soufre et des sulfures avant que la température n'ait atteint 200°. Les colorants ainsi obtenus teignent en bleu à bleu violet le coton non mordancé.

Exemple. — On dissout 150 parties d'idophénol (provenant de l'oxydation de p-phénylènediamine et de phénol) dans une solution de 500 parties de sulfure de sodium.

Après quelques heures, on chauffe à 120-130°, et on ajoute le produit de l'action de 200 parties de chlorure de soufre sur 100 parties de phénol.

Ce mélange est chauffé pendant deux heures à 130, puis à 150–160° jusqu'à siccité. Le colorant ainsi obtenu teint le coton en beau bleu très solide.

Préparation de nouveaux acides sulfoniques et de colorants qui en dérivent, par K. Oehler, à Offenbach. — (Br. anglais 22297. — 7 décembre 1900. — 7 décembre 1901.)

Objet du brevet. — Préparation de composés appelés acides sulfodiazoïques par l'action des sulfites alcalins sur les diazoïques des amidophénols ou amidonaphtols. Ces nouveaux acides peuvent être employés à la préparation des matières colorantes.

Exemple. — Le diazoïque de 11,95 p. de $\beta_1\alpha_1$-amidonaphtol β_1-sulfonique est filtré et lavé, puis mélangé à une solution de 7 parties d'acétate de soude dans 200 parties d'eau. Ce mélange est versé dans du bisulfite, refroidit à 0° contenant 5,2 p. de bisulfite et agité jusqu'à ce que le diazoïque disparaisse

Le nouvel acide sulfonique est précipité par le sel marin. Combiné au diazobenzène, il teint la laine en rouge clair.

Préparation de matières colorantes anthracéniques, par la Badische Anilin und Soda Fabrik. — (Br. anglais 1357. — 21 janvier 1901. — 14 décembre 1901.)

Objet du brevet. — Condensation des amidoanthraquinones halogénées avec les acides sulfoniques des amines aromatiques primaires.

Description. — Les auteurs ont montré que les amidoanthraquinones sont susceptibles de donner des dérivés halogénés qui peuvent ensuite être condensés avec les amines aromatiques. Ils ont trouvé depuis que l'on peut remplacer les amines aromatiques par leurs acides sulfoniques. On obtient ainsi des colorants solubles qui dans certains cas sont sulfonés à nouveau pour augmenter leur solubilité.

Exemple. — On chauffe dans un autoclave émaillé 2 parties 1/2 de bromo β-amidoanthraquinone monosulfonique (obtenue d'après le brevet 5459 de 1900) avec 5 parties de sulfanilate de soude et 10 parties d'eau à la température de 200° jusqu'à ce que la couleur n'augmente plus d'intensité. La masse est dissoute dans l'eau et la couleur précipitée par le sel.

Perfectionnements dans la préparation de dérivé de la naphtaline et dans leur application à la teinture et à l'impression, par la Badische Anilin und Soda Fabrik. — (Br. anglais 23887. — 31 décembre 1901. — 14 décembre 1901.)

Objet du brevet. — Préparation de tétrahydroxynaphtaline par réduction de la naphtazarine. La tétrahydroxynaphtaline doit être employée pour la préparation de laques et aussi à la formation de colorant sur la fibre même.

Description. — Le noir d'alizarine ou naphtazarine est un mélange de noir pur avec plusieurs autres composés, entre autres la trihydroxy-naphtoquinone. La réduction du noir d'alizarine fournit un mélange de plusieurs leucodérivés dont on peut séparer la tétrahydroxynaphtaline à l'état de pureté.

Exemple. — On dissout 10 parties de dinitronaphtaline dans 200 parties d'acide sulfurique et on y ajoute une dissolution de 5 parties de soufre dans 50 parties de SO^3. Après 2 heures de contact, on verse dans 1000 parties d'eau et fait bouillir, puis on ajoute par petites portions 20 parties de fer en limaille. La solution jaune est filtrée, et par refroidissement la tétrahydroxynaphtaline se sépare sous forme de cristaux jaune brun. On emploie ce composé pour la production de nuances brunes ou noires sur soie ou laine.

Perfectionnements dans la production de colorants disazoïques, par la Badische Anilin und Soda Fabrik. — (Br. anglais 2397. — 4 février 1901. — 21 décembre 1901.)

Objet du brevet. — Colorants disazoïques dérivés du diamidophénolsulfonique.

Description. — L'acide nitroamidophénolsulfonique :

OH
AzH^2 — (benzene ring) — AzO^2
SO^3H

fournit par réduction le dérivé amidé correspondant. Celui-ci peut être tétrazoté et peut ainsi servir à la préparation d'un grand nombre de colorants disazoïques teignant la laine. Voici quelques-uns de ces colorants :

Tétrazodiamidophénol sulfonique
+ 2 mol. de β naphtol teint la laine en brun-violet et bleu-noir après chromage
» de dioxynaphtaline 2,7 teint la laine en brun-violet et noir après chromage
1 mol. d'α-naphtylamine + 1 mol. β naphtol teint la laine en brun-rouge et bleu-noir après chromage
» » + 1 mol. naphtolsulfo 1,4 teint la laine en brun-rouge et noir après chromage

Préparation de matières colorantes du groupe de l'anthracène, par les Farbenfabriken Bayer, à Elberfeld. — (Br. anglais 3311. — 15 février 1901. — 21 décembre 1901.)

Objet du brevet. — Condensation des α-dinitro-α-dihalogéno anthraquinones avec les amines aromatiques et sulfonation s'il y a lieu.

Description. — Les auteurs ont trouvé que les dinitro-anthraquinones 1,5 ou 1,8, dihalogénées se condensent avec les amines aromatiques pour donner des tétra-alphylidranthraquinones :

AzHR AzHR
CO
CO
AzHR AzHR

Tous les groupements négatifs sont remplacés.

Exemple. — On mélange 10 parties de 1,5-dichloro, 1,8-dinitroanthraquinone avec 100 parties de p.-toluidine et on chauffe à 140-180° jusqu'à ce que la masse ait pris une couleur verte. On verse alors dans l'acide chlorhydrique dilué ce qui laisse le produit de condensation non dissous. Sulfoné avec de l'acide monohydraté il teint la laine en vert.

Préparation de nouvelles matières colorantes basiques, par les Farbenfabriken Bayer, à Elberfeld. — (Br. anglais 2913. — 11 février 1901. — 21 décembre 1901.)

Objet du brevet. — Condensation des paradiamido benzophénones avec les α-méthylindols.

Description. — Les α-méthyl ou α-phénylindols (*Fischer Annalen* 236, page 126) :

CH ‖ C — CH^3 AzH et CH ‖ C — C^6H^5 AzH

peuvent être condensés avec les diamido-benzophénones, les thiokétones ou les auramines ou même les benzhydrals substitués.

Exemple. — 2,1 p. de p-diamidobenzophénone et 1,3 p. de méthylkétol sont dissous dans 20 parties d'alcool chauds additionnés de 5 parties de HCl concentré puis bouillis pendant 3 heures. La moitié de l'alcool est distillé et le liquide ajouté à de l'eau glacée contenant du sel ; la matière colorante se sépare. Elle teint la laine et le coton mordancé en nuances rouges, brevet identiqué aux brevets allemands, n° 121837.

Préparation de colorants soufrés, par J. R. Geigy, à Bâle. — (Br. anglais 1644. — 24 janvier 1901. — 9 janvier 1902.)

Objet du brevet. — Préparation de colorants bruns en fondant la m-toluylène diamine avec l'anhydride phtalique, succinique, thio-diglycolique, ou oxalique et des polysulfures alcalins.

Description. — *Exemple* : On fond 34 kilogrammes de métatoluylène diamine et 20 kilogrammes d'anhydride -phtalique à 120-200° jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de vapeur d'eau La fonte est introduite dans 40 kilogrammes de soufre dissous dans 120 kilogrammes de Na^2S et la température est amenée à 270-300° jusqu'à ce que tout l'hydrogène sulfuré se soit dégagé : la masse est alors pulvérisée elle teint le coton en nuances orangé brun.

Ce brevet revendique également la préparation de bruns en fondant les azoïques dérivés du β-naphtol, avec des sulfures alcalins sans soufre.

Correspondant aux brevets allemand, 126964, 125587, 125586.

Préparation de nouvelles matières colorantes, par la Badische anilin und Soda Fabrik, à Ludwigshafen. — (Br. anglais 3239. — 14 février 1901. — 9 janvier 1902.)

— *Objet du brevet.* — Préparation d'un leucodérivé en chauffant la β-amidoathranquinone avec un alcali caustique à haute température.

Description. — On obtient le leucodérivé d'une matière colorante bleue en fondant la β-amidoanthraquinone ou ses acides sulfoniques avec un alcali caustique à des températures allant de 180 à 300°. Il suffit de dissoudre dans l'eau et d'oxyder pour avoir le colorant lui-même.

Le nouveau colorant est insoluble dans les alcalis et les acides, presque insoluble dans le benzène, plus soluble dans la nitrobenzine d'où il cristallise en aiguilles bronzées bleues ressemblant à l'indigo. Il est soluble dans les alcalis en présence de réducteurs et la solution possède la propriété de teindre comme les cuves d'indigo. Le colorant teint le coton sans mordant en bleu brillant et solide. L'acide chromique et les oxydants le transforment en un corps jaune qui régénère le bleu par l'action des réducteurs. Le bleu obtenu sur coton est d'un brillant remarquable et pour ainsi dire inconnu jusqu'ici.

Exemple. — On fond 10 parties de β-amidoauthraquinone avec 20-50 parties de potasse caustique pendant 1/2 heure à 200-250°, puis on verse la fonte dans l'eau et fait bouillir en présence de l'air, la matière colorante se sépare.

On suspend 10 parties du colorant bleu dans 1 000 parties d'eau à 60-70° C. et ajoute 20 parties de soude caustique et 150 parties de solution d'hydrosulfite de soude (à 5-6 %).

En maintenant la température à 60-70° pendant 1 heure, le produit se dissout en bleu, on met à l'abri de l'air et refroidit : le sel de sodium se sépare en cristaux brillants que l'on peut employer di-

rectement sous forme de pâte, il se dissout dans la soude caustique diluée et teint le coton en bleu très solide.

On peut remplacer l'hydrosulfite par d'autres agents réducteurs.

Remarque. — Les propriétés de cette intéressante matière colorante correspondent au produit connu dans le commerce sous le nom d'*indanthrène* et livré depuis quelque temps par la Badische Anilin und Sodafabrik.

Préparation d'un colorant brun sulfuré dérivé de la 2.4-**dinitro-p-oxydiphénylamine**, par Meister, Lucius et Brüning, à Hœchst. — (Br. anglais 4568. — 4 mars 1901. — 2 janvier 1902.)

Objet du brevet. — Chauffage de la dinitro-oxydiphénylamine ou de la nitro-amido-oxydiphénylamine avec les sulfites neutres, puis fusion du produit avec les sulfures alcalins.

Description. — 100 parties de dinitro-oxydiphénylamine sont dissoutes dans 500 parties de sulfite de soude cristallisé et 500 parties d'eau et on chauffe le tout à 180° en vase clos pendant quelque temps. La solution aqueuse est évaporée à sec et le residu est ajouté lentement à un mélange fondu de 1 000 parties de Na^2S, 200 parties de soufre et 100 parties d'eau à 150-160°. Finalement la température est élevée à 185° et le résidu pulvérisé, il teint le coton en brun qui n'est pas changé par un traitement aux sels de cuivre.

Préparation de colorants du groupe du diphénylnaphtylméthane, par l'Aktiengesellschaft für anilin fabrikation, à Berlin. — (Br. anglais 5654. — 18 mars 1901. — 9 janvier 1902.)

Objet du brevet. — Sulfonation du produit de condensation de la α-dinaphtylamine avec la tétra-alkyl-diamidobenzophénone.

Description. — Le diphénylnaphtylméthane ainsi obtenu est facilement transformé en dérivé sulfoné en le chauffant avec 4 parties d'acide sulfurique à 10 % SO^3 à la température de 20-30°. Le produit teint la laine en bleu.

Préparation de matières colorantes soufrées, par la Badische Anilin und Sodafabrik. — (Br. anglais 6545. — 28 mars 1901. — 9 janvier 1902.)

Objet du brevet. — Fusion de la dinitroacétanilide avec du soufre et des sulfures.

Description. — *Exemple :* On chauffe dans un pot en fer, au bain d'huile, 250 parties de sulfure de sodium cristallisé et 100 parties de soufre. Quand tout le soufre est dissous on ajoute 5 parties de di-nitro-acétanilide et on continue à chauffer jusque 220°. Quand le produit est presque sec, on l'étend sur des plaques de tôle et on chauffe à 200° pendant plusieurs heures. Le colorant teint le coton en brun plus ou moins noir suivant les proportions employées.

Perfectionnements dans la préparation de colorants, par Léopold Cassella et C°, à Francfort. — (Br. anglais 5580. — 16 mars 1902. — 16 janvier 1902.)

Objet du brevet. — Séparation d'un colorant bleu pur de la fonte de l'amidooxydiphénylamine alkylée avec les sulfures alcalins.

Description. — Dans le brevet 16247 de 1900 (1), les auteurs ont décrit un colorant bleu obtenu en partant de l'alkylamidooxydiphénylamine. Dans ce cas la fonte sulfurée est dissoute dans l'eau et la matière colorante isolée par le sel. Les auteurs ont trouvé que les chlorures de calcium et de baryum conviennent mieux.

La fonte obtenue suivant le brevet 16247 est dissoute dans 1500 litres d'eau à 20-40°, on y ajoute 125 kilogrammes d'une dissolution de $CaCl^2$ à 25° Bé et le tout est agité pendant 12 heures. Les produits accessoires restent en dissolution tandis que le colorant se précipite sous forme de sel calcique, on le dissout dans le carbonate et le sulfure de sodium et la solution filtrée est précipitée par NaCl.

Préparation de nouveaux dérivés de l'anthracène, par les Farbenfabriken vorm. Bayer et Cie, à Elberfeld. — (Br. anglais 5811. — 19 mars 1901. — 16 janvier 1902.)

Objet du brevet. — Condensation des amines aromatiques avec les amido-oxy-anthraquinones, les nitro amidoanthraquinones ou leurs acides sulfoniques.

Description. — Les auteurs ont montré dans un brevet précédent que les amidooxyanthaquinones $\alpha_1\alpha_2$ se condensent (en présence de condensants et de réducteurs) avec les amines aromatiques pour donner des verts de quinizarine. Cette réaction se passe en deux phases : il se forme d'abord le dérivé monosubstitué :

[Formule : anthraquinone (CO, CO) substituée par AzHR et AzH^2]

Ces composés sulfonés constituent des colorants bleus.

Les auteurs ont trouvé de plus, qu'à la place des amidroxyanthraquinones on peut employer les nitroamidoanthraquinones ; le groupe nitré est alors remplacé par le groupe alphylamidé. On peut également condenser les paradiamido-paradinitro-anthraquinones c'est-à-dire la $\alpha_1\alpha_2$ diamido $\alpha_2\alpha_4$ dinitro ou $\alpha_1\alpha_4$ diamido $\alpha_2\alpha_3$ dinitroanthraquinone. On obtient alors des colorants répondant à :

[Formules : anthraquinones (CO, CO) substituées par AzHR, AzH^2, AzH^2, AzHR ; et AzH^2, AzH^2, AzHR, AzHR]

Exemple. — On chauffe à 190° un mélange de 10 parties $\alpha_1\alpha_2$ nitro-amidoanthraquinone et 100 parties de p-toluidine jusqu'à ce que la couleur de la masse ne change plus. On laisse refroidir à 50° et verse dans HCl dilué.

Le nouveau produit de condensation se précipite. La manière d'opérer est la même avec les autres dérivés.

(1) Voir *Moniteur Scientifique*, 1902, brevets, page 26.

Préparation de colorants sulfurés noirs, par les Farbwerke vorm. Meister, Lucius et Brüning, à Hœchst. — (Br. anglais 5880. — 20 mars 1901. — 16 janvier 1902.)

Objet du brevet. — Fusion avec le soufre et les sulfures alcalins l'acide chloronitrophénolsulfonique ou l'acide dichloronitrophénolsulfonique. Ces colorants teignent le coton en brun ou brun noir.

Préparation de nouveaux colorants noirs, par la Badische Anilin und Sodofabrik. — (Br. anglais 6546. — 28 mars 1901. — 16 janvier 1902.)

Objet du brevet. — Condensation de dinitrotrichlorobenzène avec 2 molécules de para-amidophénol, puis fusion du produit ainsi obtenu avec le soufre et les sulfures alcalins.

Description. — On a décrit dans le brevet 20232 de 1899 (1) un colorant noir obtenu en fondant la dinitro-dipara-hydroxyl-diphényl-métaphénylènediamine avec le soufre et les sulfures. Quand on fond le dérivé chloré de cette diamine avec le soufre et les sulfures on obtient un nouveau noir plus bleuâtre. Ce dérivé chloré se prépare par condensation de la dinitro-trichlorobenzine PF. 103,5 avec le p-amidophénol.

Préparation de colorants de la naphtacridine, par l'Aktiengesellschaft für Anilin fabrikation. — (Br. anglais 6651. — 29 mars 1901. — 16 janvier 1902.)

Objet du brevet. — Condensation d'une monoalkyl-métadiamine ou d'une dialkyl-métadiamine non symétrique avec une aldéhyde en présence de β-naphtol et oxydation du leucodérivé.

Description. — Au lieu de la métatoluylène diamine employée dans le brevet 16474 de 1898 (2), les auteurs ont trouvé qu'on peut prendre les monalkyl ou les dialkylmétadiamines non symétriques. La réaction est la suivante :

$$AzR^2 - C_6H_4 - AzH^2 + C_6H_5 - CHO + OH - C_{10}H_7 + O = AzR^2 - (\ldots C \ldots Az \ldots) + 3H^2O$$

La phényl-monoéthyl-naphtacridine que l'on peut obtenir ainsi teint le coton tanné en orangé. Le produit préparé avec la diméthyl-métatoluène diamine teint le coton tanné en rouge.

Préparation de colorants bleus et de produits intermédiaires, par la Badische Anilin und Sodafabrik, à Ludwigshafen. — (Br. anglais 4024. — 25 février 1901. — 16 janvier 1902.)

Objet du brevet. — Fusion des acides dialkylamido-indophénol-thiosulfoniques avec le soufre et les sulfures alcalins.

Description. — Quand on chauffe modérement les acides dialkylamidoindophénolthiosulfoniques avec le soufre et les sulfures alcalins, ils se transforment d'abord en violet de méthylène (*Bernthsen. Annalen*, t. CCXXX, p. 171 et CCLI, p. 96) qui subit à son tour la transformation en colorant bleu. On peut donc isoler le violet méthylène qui se trouve dans la fonte à l'état de leucodérivé en faisant passer un courant d'air dans la solution aqueuse et filtrant le précipité qui est ensuite fondu avec le soufre et les sulfures.

Le nouveau colorant teint le coton en bleu ressemblant à l'indigo. On l'emploie sous forme réduite et on teint alors en cuve.

La réaction du soufre et des sulfures alcalins peut aussi se faire en milieu alcoolique.

Perfectionnements dans la préparation de matières colorantes, par les Farbwerke Muhlheim vorm. Leonhardt. — (Br. anglais 2907. — 11 février 1901. — 23 janvier 1902.)

Objet du brevet. — Condensation du tétraméthyl ou du tétraethyldiamidobenzhydrol avec l'acide paratoluènesulfonique, sulfonation et oxydation.

Description. — La condensation du tétraméthyldiamidobenzhydrol avec l'acide p-toluène sulfonique donne un acide leucosulfonique qui par oxydation est transformé en colorant bleu-vert de peu de valeur par suite de sa trop faible solubilité. Si on le soumet à l'état de leucodérivé à une nouvelle sulfonation, on obtient un acide disulfonique qui par oxydation donne un bleu-vert teignant la laine en nuances très vives et résistant suffisamment aux alcalis.

Exemple. — On chauffe au bain-marie une solution de 5,5 p-d'hydrol de Michler, et 4 parties de sel de sodium de l'acide paratoluènesulfonique dans 45 parties d'acide sulfurique. Quand l'hydrol a disparu on verse dans l'eau glacée et ajoute un large excès de soude caustique, le sel de Na se précipite et on peut le purifier. Pour le sulfoner, on en dissout 1 partie dans 5 parties d'acide sulfurique fumant à 20 % SO^3 et on chauffe à 70° jusqu'à ce qu'un essai soit complètement soluble dans la soude dilué et ne soit plus précipité par le sel marin. On isole le dérivé disulfonique en passant par le sel de calcium, et on l'oxyde par le bioxyde de plomb.

Perfectionnements dans la préparation de colorants substantifs, par la Badische Anilin und Sodafabrik. — (Br. anglais 4609. — 4 mars 1901. — 23 janvier 1902.)

Objet du brevet. — Combinaison de 1 molécule de tétrazodianisidine à 1 molécule d'acide 2-phény-

(1) Voir *Moniteur Scientifique*, 1901, brevets, page 89.
(2)

lamido 5-naphtol 7-sulfonique (préparé d'après le brevet 18726 de 1900) et 1 molécule d'acide amidonaphtolsulfonique 1, 8, 4 ou 1, 8, 5.

Description. — On peut obtenir des azoïques simples ou mixtes en combinaient les diamines : dianisidine, benzidine, tolidine, p phénylènediamine naphtylénediamine aux composés indiqués plus haut, mais le colorant qui semble présenter le plus d'intérêt est celui indiqué dans la revendication : tétrazo dianisidine — acide phénylamidonaphtolsulfonique et acide amidonaphtolsulfonique. Il teint le coton sans mordant en bleu pur et solide.

L'acide phénylamidonaphtolsulfonique se prépare en ajoutant 120 parties de dihydroxynaphtaline-7-sulfonique et 80 parties d'aniline à 500 parties d'une solution de sulfite d'ammoniaque 40 %. Le tout est mélangé et chauffé au bain-marie jusqu'à ce que l'acide dioxynaphtalinesulfonique ait disparu. On rend alcalin par le carbonate de soude, distille l'aniline dans un courant de vapeur d'eau, et acidifie le résidu. On laisse refroidir et filtre l'acide phénylamidé.

La combinaison du tétrazoïque avec cet acide se fait en solution alcaline.

Préparation de colorants de la série de l'anthracène, par la Badische Anilin und Sodafabrik, à Ludwigshafen. — (Br. anglais 12185. — 16 juin 1901. — 23 janvier 1902.)

Objet du brevet. — Préparation de colorants anthracéniques susceptibles d'être employés à la teinture du coton, en fondant la β amidoanthraquinone sulfonique avec des alcalis, ou en sulfonant le produit de l'action des alcalis sur la β-amidoanthraquinone.

Description. — Les auteurs ont décrit dans le brevet 3239 de 1901 (Voir plus haut) la préparation d'un bleu par fusion de la β-amidoanthraquinone avec les alcalis. Ils ont trouvé depuis qu'en chauffant avec précaution l'acide β amidoanthraquinonesulfonique avec les alcalis on obtient un acide sulfonique du colorant bleu qui teint le coton en cuve ou la laine sur bain acide.

Exemple. On mélange intimement 10 parties de β-amidoanthraquinone sulfonique avec 20 parties de potasse et on chauffe à 150-170° au bain d'huile pendant 1/2 heure à 1 heure. La fonte bleu foncé ainsi obtenue est versée dans 1 000 parties d'eau et on fait bouillir ce qui sépare l'acide sulfonique en flocons bleus insolubles dans la potasse diluée. Le produit est filtré et pour le purifier il est recristallisé dans l'eau.

On arrive également à un acide sulfonique en sulfonant le colorant du brevet 3239, au moyen d'acide à 10-12 % SO^3 et à 130° C. Cet acide sulfonique semble différent du précédent.

Préparation de colorants pour mordants, par la Badische Anilin und Sodafabrk. — (Br. anglais 6643. — 29 mars 1901. — 30 janvier 1902.)

Objet du brevet. — Combinaison de tétrazodiphényle avec l'acide salicylique et l'acide naphtolsulfonique 1, 3.

Description. — La caractéristique de cette invention, c'est que l'on emploie des acides naphtolsulfoniques 1,3 ou leurs dérivés amides ; mais le point important c'est que tous ces acides renferment leur groupe OH et SO^3H en position 1,3 et les autres groupes SO^3H en β. Les nouveaux colorants possèdent la propriété de teindre la laine sur bain acide en nuances vives qui deviennent plus foncées par un chromage. Les acides sulfoniques employés sont les acides naphtoldisulfoniques 1, 3, 6, et 1, 3, 7, les acides amidonaphtolsulfoniques substitués dans le groupe amidé et dont le groupe OH est en 1 et SO^3H en Az, par exemple les acides 7 benzoylamido-1-naphtol-3 sulfoniques, etc.

Préparation de colorants de la série des phtaléines, par les fabriques Baloises de produits chimiques. — (Br. anglais 26602. — 30 décembre 1901. — 30 janvier 1902.)

Objet du brevet — Condensation de 1 molécule d'un éther de l'acide dialkylamidooxybenzoylbenzoïque avec 1 molécule d'un m-amidophénol.

Description. — On obtient d'après le brevet 4985 de 1895 des dialkylrhodamines non symétriques en chauffant les acides dialkylamidooxybenzoylbenzoïques ou leurs éthers avec les métaamidophénols en solution sulfurique à 130-160°. Ces colorants ne sont pas solides mais on les rend plus résistants en les éthérifiant avec l'alcool et un acide.

Les auteurs ont trouvé que cette opération peut être effectuée en même temps que la condensation en employant comme agent de condensation l'acide sulfurique mélangé à l'acide méthylsulfurique, c'est-à-dire, un mélange d'acide monohydraté et d'alcool.

Exemple. — On introduit 56 kilogrammes d'acide diéthylamidooxybenzoylbenzoïque dans un mélange de 360 kilogrammes d'acide sulfurique monohydraté et de 80 kilogrammes d'alcool méthylique et on chauffe à 100°. Quand l'acide s'est dissout en se transformant en éther, on ajoute 24 kilogrammes d'orthoamidoparacrésol 1, 2, 4 et on chauffe au-dessus de 100° jusqu'à ce que l'éther de l'acide benzoylbenzoïque ait disparu. En versant dans l'eau, le sulfate de l'éther de la rhodamine se précipite cristallisé.

Les nuances de ces éthers de dialkylrhodamines dissymétriques sont plus bleuès que celles des isomères symétriques.

Perfectionnements dans la préparation d'indigo artificiel, par J. R. Geigy, à Bâle. — (Br. anglais 6878. — 2 avril 1901. — 6 février 1902.)

Objet du brevet. — Préparation d'α-thioisatine en traitant l'α-isatine anilide en solution acide par l'hydrogène sulfuré.

Description. — Les auteurs ont indiqué dans le brevet 15497 de 1899 la production d'indigo en traitant l'α-isatine anilide par le sulfure d'ammonium. L'étude plus approfondie a montré que cette réaction peut se diviser en deux phases en faisant agir H^2S en solution acide sur l'α-isatine anilide il se forme un produit brun instable qui est l'α-thioisatine.

$C_6H_4\langle{}^{Az}_{CO}\rangle C - SH$ ou bien $C_6H_4\langle{}^{AzH}_{CO}\rangle C = S$

Tandis que l'isatine est décomposée par les alcalis en acide isatinique la thioisatine donne du soufre et de l'indigo.

Exemple. — On sature 26 kilogrammes de soude caustique à 25° Bé par H^2S et on dilue avec 120 litres d'eau. Cette solution est ajoutée lentement à 600 litres d'eau en même temps qu'une solution sulfurique de 22 kilogrammes d'α-isatine anilide dans 100 kilogrammes d'acide sulfurique. Quand la couleur jaune de la solution a disparu on filtre l'α thioisatine et lave ; la pâte ainsi obtenue est délayée dans 20 litres de carbonate de soude à 10 $^0/_0$ et chauffé à 60° C. L'indigo se forme immédiatement, on lui enlève le soufre qui y adhère en le faisant bouillir avec du sulfure de sodium.

Préparation de colorants azoïques, par la BADISCHE ANILINE UND SODAFABRIK. — (Br. anglais 7632. — 13 avril 1901. — 6 février 1902.)

Objet du brevet. — Combinaison de l'acide 1 chloro, 3 amido, 4 phénol, 5 sulfonique diazoté, avec le β-naphtol ou l'acide 2,57 amidonaphtolsulfonique en solution alcaline.

Ces colorants teignent la laine en brun rouge, jaune rouge, devenant foncé par chromage.

Description. — D'après le brevet anglais 11348 de 1900, et le brevet français 301530 du 22 juin 1900, le chloroamidophénolsulfonique 1, 3, 4, 5, diazoté se combine aux amines ou aux phénols en général. Cependant les auteurs ont trouvé que ceci n'est pas exact, et que dans beaucoup de cas la combinaison du diazoïque avec les amines et phénols n'a pas lieu. Les cas dans lesquels la combinaison se fait sont les suivants : β-naphtol, acide amidonaphtol 2,57 et phénylamidonaphtolsulfonique 2.57.

Remarque. — Les acides amido-naphtolsulfoniques employés ici rentrent dans la catégorie de ceux employés dans le brevet 6643. (Voir plus haut.)

Ils renferment aussi leur groupe OH et SO^3H en position 1, 3.

Préparation de nouveaux dérivés anthracéniques, par les FARBENFABRIKEN, BAYER et Cie. — (Br. anglais 7398. — 10 avril 1901. — 13 février 1902.)

Objet du brevet. — Préparation de dérivés acridiniques de l'anthracène, en traitant les α-alphylamidoanthraquinones par les agents déshydratants comme ZnC^2 l'acide phosphorique, l'acide chlorhydrique, l'acide sulfurique, etc.

Description. — Ce brevet est identique au D.R.P. 126444 où l'on a déjà indiqué la formule de constitution de ce produit. Mais au lieu de déshydrater les monoalphylamidoanthranquinones, on peut aussi faire la même réaction avec les dialphylamidoanthraquinones. Le produit a pour constitution probable :

Exemple. — On chauffe à 150-160° un mélange de 10 parties de $\alpha_1\alpha_3$-diparatoluidine anthraquinone avec 200 parties d'acide sulfurique à 70 $^0/_0$ H^2SO^4. La masse est ensuite versée dans l'eau, le sulfate de la nouvelle base se précipite, on le transforme en base libre par la soude caustique et la base est recristallisée dans la pyridine.

Préparation de monoazoïques pouvant servir à la préparation de laques, par les FARBWERKE MEISTER, LUCIUS et BRÜNING, à Hœchst. — (Br. anglais 16409. — 15 août 1901. — 13 février 1902.)

Objet du brevet. — Combinaison de la diazo-orthonitraniline p-sulfonique ou de diazoparanitraniline orthosulfonique avec le β-naphtol.

Description. — Les colorants ainsi obtenus doivent servir à la préparation de laques solides à l'eau, l'air, la lumière et les acides.

Leur préparation n'offre rien de spécial.

Préparation de colorants monoazoïques pour mordants, par l'AKTIENGESELLSCHAFT FÜR ANILINFABRIKATION, à Berlin. — (Br. anglais 8800. — 29 avril 1901. — 20 février 1902.)

Objet du brevet. — Combinaison du 4 chloro, 2 amidophénolsulfonique diazoté avec les acides amidonaphtolsulfoniques 1, 8, 3, 6 ou 1, 8, 2, 4.

Description. — Ces azoïques fixés sur laine ont la propriété remarquable de fournir des bleus très purs après un chromage ou cuivrage.

Exemple I. — L'acide 4 chloro, 2 amidophénolsulfo se prépare en sulfonant 1 partie de 4 chloro, 2 amidophénol avec 4 parties d'acide sulfurique monohydraté au bain-marie. En versant dans l'eau glacée l'acide sulfonique se sépare.

Exemple II. — 22, 3 parties de cet acide sulfonique sont diazotées et additionnées à 32 parties d'acide 1,8 amidonaphtol, 3,6 sulfonique en solution alcaline. Le colorant est précipité par NaH filtré et pressé.

Les teintures obtenues avec ces colorants sont très pures et très vives.

Préparation de nouveaux colorants azoïques, par les FARBWERKE MEISTER, LUCIUS et BRÜNING, à Hœchst. — (Br. anglais 7250. — 6 avril 1901. — 6 février 1902.)

Objet du brevet. — Préparation de colorants pour coton, en combinant les thiourées obtenues dans l'action des acides amidonaphtolsulfoniques 2,57 sur les essences de moutarde phényliques, avec les diazoïques.

Description. — Les acides amidonaphtolsulfoniques 2,57 contrairement aux acides 1,8 amidonaphtolsulfo se combinent facilement aux essences de moutarde phénelés, pour donner des thiourées non symétriques. Ces thiourées se combinent aux diazoïques pour donner des colorants directs.

Exemple. — On dissout 23,9 kil. de 2, 5, 7 amidonaphtolsulfonique avec 5,5 kil. de carbonate de soude dans 120 litres d'eau. On y ajoute 15 kilogrammes d'isosulfocyanate de phényle et on fait bouillir pendant plusieurs heures.

La solution est refroidie la thiocarbanilide qui a pu se former est filtrée et dans la solution filtrée la thiourée est précipitée par HCl.

37,4 kil. du produit ainsi obtenu sont dissous dans l'eau additionnée de 25 kilogrammes de carbonate de soude. A cette solution on ajoute le diazoïque de 10,7 kil. de p toluidine. Quand la combinaison est achevée, le mélange est chauffé à l'ébullition et le colorant précipité par NaCl.

Remarque. — La thiourée possède probablement la formule :

SO^3H — [naphtalène] — AzH. CS — AzH. C^6H^5, avec OH

On peut donc encore ranger ce composé parmi les dérivés de l'acide amidonaphtolsulfonique 2, 5, 7, c'est-à-dire parmi les composés possédant un groupe OH et SO^3H en position 1, 3, dont on a décrit certains colorants mono et poly-azoïques dans les brevets précédents 6643 (Badische Anilin), 7632 (Badische Anilin).

D. — BREVETS AMÉRICAINS

Analysés par M. Jandrier

Production de matières colorantes sulfurées bleues, par Léopold Cassella et C°, à Francfort s/M. — (Br. américain 678884. — 15 juillet 1899. — 23 juillet 1901.)

Ces matières colorantes sont obtenues en traitant,par un mélange d'air de vapeur,à une température de plus de 100° C., et en présence d'un alcali, des fibres préalablement teintes avec des matières colorantes sulfurées, obtenues en chauffant des substances primaires avec du soufre et des sulfures alcalins.

Matières colorantes disazoïques bleu rouge et procédé de fabrication, par K. Œhler Anilin und Anilin Farbenfabrik, à Offenbach s/M. — (Br. américain 679974. — 27 mai. — 6 août 1901.)

Ces matières colorantes sont obtenues en combinant un produit intermédiaire obtenu au moyen de paradiamines et d'acides oxycarboxyliques de la série du benzène, avec l'acide benzoylamidonaphtolsulfonique de la formule :

SO^3H — [naphtalène] — $AzHCOC^6H^5$, avec OH

elles sont difficilement solubles dans l'eau froide, donnant avec l'eau chaude des solutions jaune rouge et teignant en rouge bleuâtre le coton non mordancé.

Celle qui a pour constitution :

Benzidine < Acide salicylique / Acide benzoyl 2-5-amidonaphtol-7-sulfonique

possède les propriétés générales ci-dessus mentionnées, elle se dissout en bleu dans l'acide sulfurique concentré ; dans cette solution, une addition d'eau forme un précipité brun rouge.

Matière colorante sulfurée bleue et procédé de fabrication, par Badische Anilin und Soda Fabrik, à Ludwigshafen. — (Br. américain 679199. — 19 mars. — 27 juillet 1901.)

Cette matière colorante est obtenue en traitant par le soufre et le sulfure de sodium l'acide diméthylamidoindophénolthiosulfonique.

Elle est à peu près insoluble dans l'eau, l'acide chlorhydrique et les solutions étendues de carbonate de sodium. Par réduction convenable au moyen d'une solution de sulfure de sodium, on la transforme en un leuco dérivé que l'acide chlorhydrique précipite de sa solution dans le sulfure de sodium ; il est insoluble dans les solutions de carbonate de soude.

Matières colorantes polyazoïques noires, Farbwerke, à Hœchst s/M. — (Br. américain 679221. — 29 janvier. — 23 juillet 1901.)

On obtient de nouvelles matières colorantes polyazoïques en combinant 1 molécule d'acide amidonaphtolsulfonique diazoté, et 1 molécule de métadiamine en solution alcaline avec 1 molécule d'acide paradiazobenzèneazo-1,6 (1,7) α-naphtylaminesulfonique.

La matière colorante faisant l'objet de ce brevet a pour constitution :

Paraphénylènediamine < 1,6 (1,7) α-naphtylaminesulfonique / Acide amidonaphtolsulfonique G (diazoté) + métaphénylène (toluylène) diamine

c'est une poudre brune possédant un léger reflet métallique à peu près insoluble dans l'alcool, soluble dans l'eau avec une coloration violette, terne, tournant au bleuâtre par addition d'ammoniaque. Elle se dissout dans l'acide sulfurique concentré avec une coloration verdâtre. Elle teint en noir intense le coton non mordancé.

Procédé d'obtention d'un indigo substitué, par Badische Anilin und Soda Fabrik, à Ludwigshafen — (Br. américain 677239. — 6 février 1900. — 25 juin 1901.)

Cette nouvelle matière colorante est un paradichloro indigo qui peut être obtenu en traitant par l'acétone et un alcali la parachloroorthobenzaldéhyde

Sublimée elle émet des vapeurs violet rouge susceptibles de se déposer sous la forme cristalline. De la cuve d'indigo elle teint en violet rouge ; son dérivé sulfoné est soluble dans l'eau et en bain acide teint la laine en bleu.

Sulfo dérivé d'un indigo substitué, Badische Anilin und Soda Fabrik, à Ludwigshafen. — (Br. américain 677240. — 25 février. — 25 juin 1901.)

Ce corps est l'acide sulfoconjugué du paradichloroindigo ci-dessus décrit. Sa solution aqueuse bleue passe au brun jaune par addition de soude caustique, son sel de baryum est difficilement soluble dans l'eau tandis que son sel de calcium se dissout facilement dans ce véhicule. En bain acide, il teint la laine en bleu.

Procédé de préparation de matières colorantes disazoïques noires, Farbwerke, à Hœchst s/M. — (Br. américain 680283. — 11 mai. — 13 août 1901.)

Les matières colorantes obtenues par ce procédé ont pour formule générale :

$$C^6H^2\begin{cases}Az = Az - C^{10}H^6OH\ \beta\\ OH\\ SO^3H\\ Az = Az - Y\end{cases}$$

dans laquelle Y représente un phénol ou une amine de la série du benzène ou du naphtalène ou un acide sulfoconjugué. Elles s'obtiennent en combinant d'abord l'acide orthodiamidoparaphénolsulfonique avec le β-naphtol, puis avec un autre dérivé azoïque.

En employant l'acide 2-6-naphtolsulfonique on obtient une poudre noire se dissolvant dans l'eau avec une coloration bleue. En bain acide elle donne sur laine des teintes brunes qui passent au noir bleu par traitement aux chromates.

Matière colorante disazoïque noire, par Actiengesellschaft für Anilin Fabrikation, à Berlin. — (Br. américain 683120. — 12 juillet. — 24 septembre 1901.)

Cette nouvelle matière colorante est obtenue en combinant d'abord l'acide 1-8-amidonaphtol-4-sulfonique en solution acide avec l'α-diazonaphtalène, puis combinant en solution alcaline la matière colorante monoazoïque ainsi obtenue avec le dérivé diazoïque de l'acide-4-chloro-2 amidophénol sulfonique. Cette matière colorante est facilement soluble dans l'eau, difficilement dans l'alcool. La solution aqueuse bleu foncé n'est pas altérée par addition de soude caustique, cependant un excès de ce réactif y détermine la formation d'un précipité. Les acides minéraux agissent de même. Elle se dissout dans l'acide sulfurique concentré avec une coloration bleu foncé. En bain acide elle donne sur laine des teintes bleues qui deviennent plus intenses et extrêmement solides par traitement au bichromate.

Procédé de préparation d'une matière colorante brune, par Schœllkopf, Hartford et Hanna C°, à Buffalo (N.-Y.)

Ce procédé consiste à combiner à l'acide γ-amidonaphtolsulfonique en solution alcaline le diazodérivé d'un acide métaamidotolyloxaminesulfonique,puis à chauffer le composé obtenu avec un agent saponifiant, transformer en tétrazodérivé et combiner ce dernier avec une métadiamine.

Cette matière colorante peut être représentée par la formule générale :

$$\text{Acide métatoluylènediaminesulfonique}\begin{cases}\text{Acide azo-}\gamma\text{-amidonaphtolsulfoniqueazométadiamine}\\ \text{Azométadiamine}\end{cases}$$

Elle est facilement soluble dans l'eau avec une coloration brune. Dans l'acide sulfurique concentré elle se dissout en brun ; de cette solution, l'eau précipite des flocons bruns. Elle teint en brun foncé le coton non mordancé.

Procédé de préparation d'une matière colorante bleue, Badische Anilin und Soda Fabrik, à Ludwigshafen. — (Br. 682523. — 25 février. — 10 septembre 1901.)

Cette matière colorante est obtenue en fondant avec de la potasse caustique une substance déjà décrite et dérivée de la β amidoanthraquinone.

La masse fondue est reprise par l'eau en présence d'air. Cette matière colorante est une substance bleue insoluble dans l'eau et la soude caustique, se dissolvant dans l'acide sulfurique avec une coloration jaune brun. Par oxydation au moyen d'acide chromique elle est transformée en une substance jaune qui peut être convertie de nouveau en la matière colorante bleue originale, par une réduction convenable, sous sa forme réduite elle est soluble dans les solutions de soude caustique. Elle teint directement en bleu les fibres textiles et principalement le coton.

Matière colorante monoazoïque bleue, par Actiengesellschaft für Anilin Fabrikation, à Berlin. — (Br. américain 683119. — 12 juillet. — 24 septembre 1901.)

Cette matière colorante est obtenue en combinant à l'acide 1-8-amidonaphtol-2-4-disulfonique le diazodérivé de l'acide 4-chloro-2-amidophénolsulfonique. Sous forme du sel acide de sodium, c'est une poudre facilement soluble dans l'eau avec une coloration bleu rouge qui passe au rouge violet par addition de carbonate de sodium et au rouge par addition de soude caustique ; dans l'acide sulfurique concentré elle se dissout facilement avec une coloration rouge violet, elle se dissout difficilement dans l'alcool ; fixée sur laine au moyen de sels de cuivre, elle donne des teintes bleues remarquablement solides.

Matière colorante azoïque bleue, par ACTIENGESELLSCHAFT FÜR ANILIN FABRIKATION, à Berlin. — (Br. américain 684065. — 12 juillet. — 8 octobre 1901.)

Cette matière colorante est obtenue en combinant l'acide 1-8-amidonaphtol-3-6-disulfonique au dérivé diazoïque de l'acide 4-chloro-2-amidophénolsulfonique. Elle est facilement soluble dans l'eau. Sa solution aqueuse qui est rouge violet tourne au bleu par addition de carbonate de soude et au rouge par addition d'acides minéraux. Elle se dissout avec une coloration rouge violet dans l'acide sulfurique concentré et donne sur laine avec l'aide de sels de cuivre des teintes bleues remarquablement solides.

Matière colorante violette, par ACTIENGESELSCHAFT FÜR ANILIN FABRIKATION, à Berlin. — (Br. américain 684457. — 10 juin. — 15 août 1901.)

Cette nouvelle matière colorante acide appartient à la série du diphénylnaphtylméthane, c'est un acide sulfonique du produit obtenu en condensant une tétralkyldiamidobenzophénone et la méthylphényl-α-naphtylamine et ayant pour formule :
dans laquelle R représente un groupe alkylique.

A l'état sec cette matière colorante se présente sous la forme d'une poudre rouge violet, facilement soluble dans l'eau ou l'alcool, en donnant des solutions rouge violet. L'acide chlorhydrique ajouté à la solution aqueuse commence par précipiter la matière colorante, puis, ajouté en excès il la dissout en formant une solution verte ou jaune suivant la quantité ajoutée. La soude caustique tourne au bleu la coloration de la solution aqueuse. L'acide sulfurique concentré dissout la matière coloraute avec une coloration orangé brun. Sur laine cette matière colorante donne des teintes violettes très intenses.

Aldéhyde nitrotoluique. SOCIÉTÉ CHIMIQUE DES USINES DU RHÔNE « anciennement » GILLIERD, P. MONNET et CARTIER, à Lyon. — (Br. américain 662074. — 3 juin 1899. — 20 novembre 1900.)

Ce dérivé nitré de l'aldéhyde métatoluique cristallise en aiguilles jaunes fusibles à 43-44° C. ; elle forme avec l'aniline un composé cristallin fusible vers 51°; avec l'hydroxylamine un composé cristallin fusible à 105° et avec la phénylhydrazine une hydrazone fusible à 142° C.

Aldéhyde nitrotoluique. SOCIÉTÉ CHIMIQUE DES USINES DU RHÔNE « anciennement » GILLIARD, MONNET et CARTIER, à Lyon. — (Br. américain 662075. — 3 juin 1899. — 20 novembre 1900.)

Cette aldéhyde possède le nitro groupe en position ortho et le méthyl groupe en position méta par rapport au groupe aldéhydique ; elle fond à 64° C. environ, forme avec l'aniline, l'hydroxylamine et la phénylhydrazine des composés cristallins qui fondent respectivement à 79°, 135° et 132° C.

Composé acétonique de l'aldéhyde nitrométatoluique. SOCIÉTÉ CHIMIQUE DES USINES DU RHÔNE, « anciennement » GILLIARD, MONNET et CARTIER, à Lyon. — (Br. américain 662076. — 3 juin 1899. — 20 novembre 1900.)

Ce composé qui résulte de la combinaison de l'acétone avec l'aldéhyde nitrométatoluique se dépose de l'éther, de l'alcool ou du benzène en cristaux fusibles à 104° C. Agité au contact de l'air ou de tout autre agent d'oxydation en solution alcaline faible, il donne lieu à la formation d'un indigo teignant les fibres textiles en bleu rougeâtre.

Préparation d'un indigo rapidement soluble dans les cuves. BADISCHE ANILIN UND SODA FABRIK, à Ludwigshafen. — (Br. américain 671344. — 21 mai 1900. — 2 avril 1901.)

On augmente considérablement la solubilité de l'indigo dans les cuves en traitant l'indigo par l'acide sulfurique et décomposant par l'eau la combinaison qui s'était formée. Il faut avoir soin de rester au-dessous du point de sulfonation.

Sous cette nouvelle forme, l'indigo possède une couleur brun rouge à reflets bronzés.

Procédé de préparation d'une pâte d'indigo soluble. E. FLICK, jr, à Opladen, Allemagne. — (Br. américain 671994. — 19 janvier 1901. — 16 avril 1901.)

A un mélange intime d'indigo et d'un métal finement divisé, on ajoute très graduellement de l'ammoniaque concentrée en agitant constamment la masse ; quand toute l'ammoniaque a été ajoutée, on laisse reposer et filtre.

Procédé de préparation d'ortho et de chlorobenzaldéhyde. KALLE et Cie, à Biebrich. — (Br. américain 673887. — 19 avril 1898. — 14 mai 1901.)

Dans ce procédé, l'orthonitrotoluol chloré est porté à l'ébullition avec de l'alcool dilué, de l'acétate de sodium et du carbonate de sodium, l'alcool est séparé par distillation et les huiles traitées par un courant de vapeur d'eau jusqu'à ce que tout l'alcool orthochloro-benzylique ait été entraîné. Cet alcool, de même que l'alcool orthonitrobenzylique qui reste, peut être transformé en l'aldéhyde correspondante par un mélange d'acide sulfurique et nitrique par exemple.

Matières colorantes bleues. ACTIEN GESELLSCHAFT FUR ANILIN FABRIKATION, à Berlin. — (Br. américain (Br. 688966. — 28 septembre 1901. — 17 décembre 1901.)

Cette nouvelle matière colorante est l acide sulfonique du produit de condensation obtenu en condensant une alkyl-m-tolyl-naphtylamine avec une tétralkyl-diamidobenzophénone; à l'état sec, elle se

présente sous la forme d'une poudre violet bleu, à reflets métalliques, elle se dissout facilement dans l'eau et dans l'alcool en donnant des solutions bleues; la solution aqueuse n'est pas altérée par addition d'une petite quantité d'alcali caustique ou carbonaté mais un excès de ces réactifs provoque la formation de flocons bleus. Elle se dissout de l'acide sulfurique concentré avec une coloration brun rouge qui, par addition d'eau glacée, tourne en verdâtre, puis au vert et enfin au bleu clair. Sur laine, elle donne des teintes bleues remarquables par leur solidité au lavage.

Matière colorante rouge violet et procédé de préparation. Farbenfabriken, à Elberfeld. — (Br. américain 689025. — 17 août 1901. — 17 décembre 1901.)

On obtient de nouvelles matières colorantes en traitant, en présence d'un acide minéral, les auramines de la formule générale :

$$\begin{matrix} R \\ H \end{matrix} \!> Az - C_6H_3(X) - \underset{AzH^2}{\underset{|}{C}} = C_6H_3(X) = \overset{Cl}{\overset{|}{Az}} \!< \begin{matrix} R \\ H \end{matrix}$$

dans laquelle R représente un radical alkylique et X un atome d'hydrogène susceptible d'être remplacé par un groupe CH^3, avec des dérivés de l'alphaméthylindol ayant pour formule générale :

$$C_6H_4 \begin{matrix} - CH \\ \| \\ \diagdown \; \diagup C - CH^3 \\ Az \\ | \\ R \end{matrix}$$

A l'état sec, ces matières colorantes sont des poudres brunes, facilement solubles dans l'eau avec une coloration rouge violacé qui ne change pas sensiblement par addition de petites quantités d'acide minéral; elles se dissolvent avec une coloration semblable dans l'alcool et avec une coloration jaune brun dans l'acide sulfurique à 66° Bé. Elles donnent sur le coton mordancé au tannin, sur la laine et la soie des teintes rouge violet résistant bien aux acides et aux alcalis dilués.

La matière colorante obtenue en condensant ainsi l'auramine ayant pour formule :

$$\begin{matrix} CH^3 \\ H \end{matrix} \!> Az - C_6H_3(CH^3) - \underset{AzH^2}{\underset{|}{C}} = C_6H_3(CH^3) = \overset{Cl}{\overset{|}{Az}} \!< \begin{matrix} CH^3 \\ H \end{matrix}$$

avec le méthyl α-méthylindol de la formule :

$$C_6H_4 \begin{matrix} - CH \\ \| \\ \diagdown \; \diagup C - CH^3 \\ Az \\ | \\ CH^3 \end{matrix}$$

fait principalement l'objet du brevet; elle possède les propriétés ci-dessus indiquées.

Matière colorante verte de la série anthracénique. Badische Anilin und Soda Fabrik à Ludwigshafen. (Br. américain 688576. — 16 octobre 1900. — 10 décembre 1901.)

On obtient de nouvelles matières colorantes vertes en traitant par le brome une monoalphylidoanthraquinone monosulfoconjuguée, fondant avec une amine aromatique le dérivé bromé précédemment obtenu et sulfonant le résultat de la fusion.

Les dérivés bromés sont solubles dans l'eau avec des colorations variant du rouge cerise au jaune rouge, ils se dissolvent dans l'alcool avec des colorations à peu près semblables aux précédentes et dans l'acide sulfurique concentré en donnant des solutions dont la couleur varie du vert olive au brun. Ils donnent sur laine des teintes rouges ou jaune rouge.

Les matières colorantes elles mêmes peuvent être obtenues sous deux formes, peu solubles ou très solubles dans l'eau.

Sous la première de ces formes, elles se dissolvent dans l'eau bouillante avec une coloration bleue tournant légèrement au vert sous l'action des carbonates alcalins ou de la soude caustique et elles se dissolvent en violet dans l'acide sulfurique concentré. Sous la forme très soluble, elles se dissolvent dans l'eau avec une coloration verte et dans l'acide sulfurique concentré avec une coloration bleue.

Sous les deux formes, ces matières colorantes teignant en vert la laine non mordancée ou mordancée en chrome.

Matière colorante azoïque brun-rouge, Badische Anilin und Soda Fabrik, à Ludwigshafen. — (Br. américain 688647. — 20 septembre 1901. — 10 décembre 1901.)

Cette matière colorante est obtenue en combinant au β-naphtol le diazodérivé de l'acide chloramidophénolsulfonique.

La solution aqueuse bleu violet passe au rouge sous l'action de la soude caustique. La solution dans l'acide sulfurique concentré est rouge fuchsine, elle donne un précipité brun par addition d'eau.

Sur laine cette matière colorante donne des teintes brun rouge qui tournent au bleu noir par traitement au bichromate et potasse de carmin par traitement au sulfite de cuivre.

Procédé de préparation d'une matière colorante anthracénique brune. S. E. Simon, à Belleville N.-Y. — (Br. américain 686356. — 25 février 1898. — 12 novembre 1901.)

Ce procédé consiste à traiter la dinitrooxyanthraquinone possédant la structure :

$$C^6H^4 \!<\! \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix} \!>\! C^6H \!<\! \begin{matrix} AzO^2 \; (1) \\ OH \; (2) \\ AzO^2 \; (3) \end{matrix}$$

de telle façon qu'elle soit transformée en trioxyanthraquinone de la formule :

$$C^6H^4 \!<\! \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix} \!>\! C^6H \!<\! \begin{matrix} OH \; (1) \\ OH \; (2) \\ OH \; (3) \end{matrix}$$

en passant tout d'abord par le diamido dérivé correspondant au dinitro initial, puis ensuite transformant ce diamido en didiazooxyanthraquinone.

La matière colorante est constituée par la trioxyanthraquinone de la formule ci-dessus, elle donne avec l'ammoniaque ou les alcalis caustiques des solutions brunes à reflets rouge cerise.

Procédé de préparation d'une matière colorante brune sulfurée. Badische Anilin und Soda Fabrik, à Ludwigshafen. — (Br. américain 687072. — 13 août 1901. — 19 novembre 1901.)

On chauffe la dinitroacétanilide avec du soufre et un sulfure alcalin. La matière colorante formée est soluble dans l'eau avec une coloration brune. Dans cette solution, une addition d'acide chlorhydrique ou d'acide acétique forme un précipité brun. Elle se dissout en jaune dans l'alcool et en brun dans l'acide sulfurique concentré. Elle donne sur un coton des teintes brunes qui deviennent un peu jaunes par traitement aux chromates.

Matière colorante noire sulfurée. Badische Anilin und Soda Fabrik, à Ludwigshafen. — (Br. américain 688646. — 13 août 1901. — 10 décembre 1901.)

Cette matière colorante est obtenue en chauffant avec du soufre et des sulfures alcalins la dinitrochlorodiparahydroxydiphénylmétaphénylènediamine. La solution aqueuse additionnée de soude caustique est violette. Elle est légèrement soluble dans l'acide sulfurique concentré avec une coloration verte. Elle donne sur coton des teintes noires qui deviennent légèrement verdâtres par traitement au bichromate.

Matière colorante du groupe anthracénique. Badische Anilin und Soda Fabrik, à Ludwigshafen. — (Br. américain 688645. — 13 août. — 10 décembre 1901.)

On obtient de nouvelles matières colorantes en condensant le dérivé halogéné anthraquinonique précédemment décrit avec une amine aromatique en présence d'une substance agissant comme un alcali faible.

En condensant le dérivé bromé de la monoamido-2-méthylanthraquinone avec la p-toluidine en présence d'acétate de sodium, on obtient une matière colorante qui, sulfonée, se dissout dans l'eau avec une coloration violet bleu. Sa solution dans l'acide sulfurique chaud, additionnée d'acide borique, est blanche et présente une fluorescence rouge; sa solution dans l'aniline est bleue. Elle teint en bleu la laine non mordancée.

Procédé de préparation d'une matière colorante noire. Schoellkopf, Hartford und Hanna C°, à Buffalo, N.-Y.— (Br. américain 688478. 18 mars — 10 décembre 1901.)

En combinant en solution acide le dérivé tétrazoïque d'une paradiamine avec l'acide amidonaphtoldisulfonique, puis en solution alcaline, le produit ainsi obtenu avec un dérivé diazoïque et un radical aromatique susceptible de s'unir au diazo, on obtient une matière colorante présentant la formule générale :

AzH² OH
P< Az = Az — [naphtalène (AzH², OH, SO³Na, SO³Na)] — Az = Az — R'
Az = Az — R³

elle est soluble dans l'eau, se dissout dans l'acide sulfurique avec une coloration bleu noir et est insoluble dans le benzène et le toluène. Sur coton elle donne des teintes noir bleuâtre ou vert verdâtre.

Matière colorante anthraquinonique verte. Farbenfabriken, à Elberfeld. — (Br. américain 687657. — 29 avril 1901. — 26 novembre 1901.)

On obtient de nouvelles matières colorantes anthraquinoniques en traitant les 1-5diméthyl-diamido 4-8-dialphyldiamidoanthraquinones symétriques ayant la formule générale :

AzHR — AzH — CH³ ; CO, CO ; AzH — CH³ — AzHR

par des agents sulfonants et isolant les acides sulfoconjugués formés.

Lorsqu'on opère sur la 1-5-diméthyldiamido 4-8-diparatolyldiamidoanthraquinone de la formule :

CH³C⁶H⁴HAz (4) (1) — AzHCH³ ; CO, CO ; AzHCH³ — AzHC⁶H⁴CH³ (1) (4)

on obtient un acide sulfoconjugué dont les sels alcalins se présentent sous la forme d'une poudre verte soluble avec une coloration verte dans l'alcool, la pyridine et l'eau. La coloration de la solution aqueuse n'est pas sensiblement affectée par addition d'alcalis, tandis qu'elle tourne au violet sous l'action des acides minéraux concentrés. Elle se dissout dans l'acide sulfurique à 66° Bé avec une coloration violette qui tourne au bleu par addition d'eau. En bain acide, elle teint en vert la laine non mordancée.

Matière colorante anthraquinonique bleue. Farbenfabriken, à Elberfeld. — (Br. américain 687658. — 29 avril 1901. — 26 novembre 1901.)

On obtient de nouvelles matières colorantes en sulfonant les 1-méthylamido, 4-alphylamidoanthraquinones ayant pour formule générale :

AzHCH³ ; CO, CO ; AzHR

et isolant les acides colorants formés.

En opérant sur la 1-méthylamido, 4-paratolylamidoanthraquinone de la formule :

$$\text{AzHCH}^3 \text{ (4)} ; \quad C^6H^4 \langle {}^{CO}_{CO} \rangle C^6H^2 ; \quad \text{AzH} - C^6H^4 - CH^3 \text{ (1)}$$

on obtient une poudre bleue presque insoluble dans le chloroforme, facilement soluble dans l'eau avec une coloration bleu vert qui tourne au violet rouge sous l'action de l'acide chlorhydrique concentré ; elle se dissout dans l'acide sulfurique à 66° Bé avec une coloration bleue qui passe au rouge par addition d'eau ; elle donne sur laine non mordancée des teintes vert bleu très solides à la lumière.

Matières colorantes disazoïques. FARBENFABRIKEN, à Elberfeld. — (Br. américain 687171. — 19 juillet 1901. — 19 novembre 1901.)

On a obtenu de nouvelles matières colorantes disazoïques en commençant par transformer en dérivé tétrazoïque l'acide disulfonique de la para-paradiamido-diphénylurée de la formule :

$$\text{AzH}^2 - C^6H^3(SO^3H) - \text{AzH} - \text{CO} - \text{AzH} - C^6H^3(SO^3H) - \text{AzH}^2$$

et combinant ensuite ce tétrazo avec deux molécules d'un dérivé de la naphtaline ayant pour formule générale :

$$C^{10}H^5 \begin{cases} \text{AzH} - \text{R} \ (\beta^1) \\ \text{OH} \ (\beta^4) \\ \text{X} \end{cases}$$

dans laquelle R représente un atome d'hydrogène remplaçable par un radical alkylique et X un atome d'hydrogène pouvant être remplacé par un groupe sulfonique.

Lorsqu'on emploie l'acide β-1-amido-α-4-naphtol 3-β-sulfonique, on obtient une matière colorante qui est le sel alcalin d'un acide ayant pour formule :

$$\text{CO} \begin{cases} \text{AzH} - C^6H^3(SO^3H) - \text{Az} = \text{Az} - C^{10}H^4 \begin{cases} \text{AzH}^2 \ (\beta_1) \\ \text{OH} \ (\alpha_4) \\ SO^3H \ (\beta_3) \end{cases} \\ \text{AzH} - C^6H^3(SO^3H) - \text{Az} = \text{Az} - C^{10}H^4 \begin{cases} \text{AzH}^2 \ (\beta_1) \\ \text{OH} \ (\alpha_4) \\ SO^3H \ (\beta_3) \end{cases} \end{cases}$$

C'est une poudre brune facilement soluble dans l'eau et dans l'ammoniaque avec une coloration rouge bleuâtre, insoluble dans l'alcool, soluble dans l'acide sulfurique concentré avec une coloration noir bleuâtre qui tourne au violet par addition d'une petite quantité de glace. Elle teint le coton non mordancé en rouge brillant, solide à la lumière.

Matière colorante sulfurée brune. KALLE et Cº, à Biebrich s/R. — (Br. américain 687581. — 6 mars 1900. — 26 novembre 1901.)

Cette matière colorante est obtenue en chauffant avec du soufre et des sulfures alcalins la lessive concentrée résultant de la fabrication de la cellulose au moyen des sulfites. Elle se présente sous la forme d'une poudre noire facilement soluble dans l'eau et dans l'acide sulfurique concentré avec une coloration brune, insoluble dans l'acool. Dans un bain additionné de sel et de sulfure alcalin, elle donne sur coton des teintes brunes dont la solidité est augmentée par un traitement subséquent aux sels de cuivre, de fer ou de chrome.

Matière colorante bleue. ACTIEN GESELLSCHAFT FUR ANILIN FABRIKATION, à Berlin. — (Br. américain 688967. — 28 septembre 1901. — 28 septembre 1901.)

Cette matière colorante est obtenue en condensant à l'aide de l'oxychlorure de phosphore une alkylmétatolylnaphtylamine avec une tétralkyldiamidobenzophénone. A l'état sec, elle se présente sous la forme d'une poudre brun rouge facilement soluble dans l'eau et dans l'alcool en donnant des solutions bleu clair. La solution aqueuse n'est pas altérée par addition d'une petite quantité de soude caustique ou carbonatée, cependant un excès de ces réactifs précipite des flocons bleus. Elle se dissout dans l'acide sulfurique avec une coloration orange brun qui, par addition d'eau glacée, tourne au vert, puis au bleu. Elle donne sur laine des teintes bleues très intenses.

Procédé pour l'obtention de décharges sur la laine teinte à l'indigo. BADISCHE ANILIN UND SODA FABRIK, à Ludwigshafen. — (Br. américain 690347. — 23 janvier 1901. — 31 décembre 1901.)

Les étoffes sont imprimées avec une pâte déchargeante renfermant une matière colorante appropriée, puis on vaporise et blanchit avec un agent convenable.

Matière colorante noire sulfurée. BADISCHE ANILIN UND SODA FABRIK, à Ludwigshafen. — (Br. américain 692174. — 1er novembre 1901. — 28 janvier 1902.)

Cette matière colorante est obtenue en chauffant avec du soufre, du sulfate de cuivre et un sulfure alcalin la orthoparadinitroparahydroxydiphénylamine.

Elle est à peu près insoluble dans l'alcool et teint directement le coton en noir. Les teintes obtenues peuvent être noir verdâtre et ne sont presque pas affectées par traitement en sulfate de cuivre. Le peroxyde d'hydrogène les transforme en bleu noir terne.

Dérivé de l'acide phénylglycocolleorthocarboxylique. BADISCHE ANILIN UND SODA FABRIK, à Ludwigshafen. — (Br. américain 690325. — 27 mai 1901. — 31 décembre 1901.)

En faisant réagir les sels neutres des acides anthranilique et chloracétique en solution aqueuse, on obtient le sel acide d'un acide phénylglycocolle orthocarboxylique dont la composition peut être représentée par la formule :

$$C^7H^7Az\begin{cases}COOH\\COOR\end{cases}$$

Ce corps est très difficilement soluble dans l'eau froide et peu soluble dans l'eau bouillante, on peut l'obtenir de sa solution aqueuse en cristaux presque incolores, à 23° C. 100 parties d'eau dissolvent 1 1/2 p. du sel de sodium.

$$C^7H^7Az\begin{cases}COOH\\COONa\end{cases}$$

Nouvel acide monoacétindoxylique, BADISCHE ANILIN UND SODA FABRIK, à Ludwigshafen. — (Br. américain 690332. — 4 juin 1901. — 31 décembre 1901.)

Cet acide est obtenu en provoquant une réaction ménagée entre l'acide indoxylique et l'anhydride acétique, il est soluble dans l'alcool et l'éther, il est précipité de ses solutions aqueuses, suffisamment concentrées, par l'acétate de sodium. Sa solution alcoolique donne une coloration rouge par addition de perchlorure de fer. Chauffé avec de la soude caustique et traité ensuite par l'air, il fournit de l'indigo.

Procédé de préparation de l'acide acétylphénylglycocolle orthocarboxylique. FARBWERKE MUHLHEIM, à Muhlheim. — (Br. américain 690346. — 19 février 1901. — 31 décembre 1901.)

Ce procédé consiste à traiter par l'anhydride acétique et en présence d'un sel susceptible d'agir comme un alcali, une solution aqueuse d'un sel de l'acide phénylglycocolle orthocarboxylique.

Matière colorante brune sulfurée. — BADISCHE ANILIN UND SODA FABRIK, à Ludwigshafen. — (Br. américain 690271. — 8 octobre 1901. — 31 décembre 1901.)

Cette matière colorante est obtenue en fondant l'hexanitro-diphénylamine avec du soufre et un sulfure alcalin.

Le chlorure d'ammonium la précipite en flocons bruns de sa solution aqueuse ; elle se dissout avec une coloration jaune brun dans l'acide sulfurique concentré. Elle donne sur coton non mordancé des teintes brunes dont l'intensité de coloration augmente par un traitement à l'alun de chrome mais diminue sous l'action des chromates et de l'acide sulfurique. Elle peut être diazotée sur la fibre et combinée alors au β-naphtol.

Matière colorante de la série de l'anthraquinone. BADISCHE ANILIN UND SODA FABRIK, à Ludwigshafen. — (Br. américain 690262. — 8 octobre 1901. — 31 décembre 1901.)

Ces matières colorantes sont obtenues en condensant un dérivé halogéné de l'hydroxyméthylanthraquinone avec des amines aromatiques primaires et transformant en sulfodérivé le produit de condensation obtenu.

En condensant la bromohydroxyméthylanthraquinone avec la paratoluidine on obtient un produit qui se dissout avec une coloration bleu vert ; dans l'acide sulfurique concentré cette coloration tourne au bleu franc par addition d'acide borique. Il se dissout en bleu dans l'aniline et en violet dans l'alcool. Après sulfonation, il est soluble dans l'eau avec une coloration violet bleu qui tourne en bleu franc par addition de soude caustique. La solution dans l'acide sulfurique est bleue, elle devient bleu rougeâtre par addition d'acide borique. Sa solution alcoolique est bleu violet ; il teint en violet pur la laine non mordancée.

Nouvelle laque rouge. BADISCHE ANILIN UND SODA FABRIK, à Ludwigshafen. — (Br. américain 690294. — 18 août 1900. — 31 décembre 1901.)

Cette matière colorante renferme du calcium et une matière colorante monoazoïque qui peut être dérivée du diazo de l'acide 2-naphtylamine-8-sulfonique et du β-naphtol. Cette laque, traitée par un agent de réduction approprié, fournit de l'acide 2-naphtylamine-8-sulfonique et de l'alphaamidoβ-naphtol.

Matière colorante diazoïque. BADISCHE ANILIN UND SODA FABRIK, à Ludwigshafen. — (Br. américain 692675. — 29 novembre 1901. — 4 février 1902.)

L'acide orthodiazophénolmétasulfonique est combiné à l'acide 1-8-amidonaphtol-4-sulfonique. La matière colorante obtenue se dissout dans l'eau avec une coloration rouge violet, qui devient plus rouge par addition d'acide chlorhydrique et plus bleue par addition d'un carbonate alcalin. Elle se dissout dans l'acide sulfurique concentré avec une coloration rouge violet.

Sur laine elle donne, directement, des teintes violettes, qui deviennent noirâtres par traitement au bichromate et bleuâtre par traitement au sulfate de cuivre.

Le Propriétaire-Gérant : Dr G. QUESNEVILLE.

SAINT-AMAND (CHER). — IMPRIMERIE SCIENTIFIQUE ET LITTÉRAIRE, BUSSIÈRE.

BREVETS PRIS A BERLIN, LONDRES, ETC.

Analysés par MM. Bach et Jandrier

POUDRES ET MATIÈRES EXPLOSIVES

Procédé pour la production d'explosifs chloratés peu sensibles à la chaleur. Joseph Bonnet, à Paris. — (Br. allemand 124237, du 29 septembre 1900.)

Ces explosifs s'obtiennent en faisant dissoudre des composés nitrés et azoïques dans des acides gras libres ou dans des mélanges d'acides gras et de corps gras et ajoutant à la solution des chlorates ou des perchlorates.

Procédé de fabrication d'une poudre sans fumée. John Baptiste Bernadon, à Philadelphie. — (Br. allemand 125100, du 27 juin 1900.)

Pour gélatiniser la nitrocellulose employée dans la fabrication des poudres sans fumée, on emploie, généralement, des mélanges d'alcool et d'éther. Or l'alcool retient des quantités notables d'eau, ce qui rend difficile la dessiccation uniforme de la poudre. La nouvelle invention consiste à gélatiniser la nitrocellulose par l'éther seul à une température voisine de 0°.

Procédé pour produire un colloïde pouvant être employé pour la fabrication de poudre sans fumée. John Baptiste Bernadon, à Philadelphie. — (Br. allemand 127143, du 2 février 1900.)

Pour gélatiniser les nitrocelluloses insolubles répondant à la formule $C^{12}H^{15}O^5(AzO^3)^5$, l'auteur de l'invention emploie, à la place de l'acétone qui fournit une gélatine friable, de l'éther à une température située au-dessous du point de congélation de l'alcool éthylique à 95 %.

Dénitrification de la cellulose nitrée. Dr Hugo Richter, à Berlin. — (Br. allemand 125392, du 1er février 1901.)

La nitrocellulose est traitée par les sels d'oxydes inférieurs de métaux susceptibles de former deux séries de sels.

ÉPURATION ET UTILISATION DE RÉSIDUS INDUSTRIELS

Procédé pour obtenir des graisses et des engrais au moyen de matières fécales, etc. Maschinenbau-Actiengesellschaft vorm. Bock et Kuenel, à Cassel. — (Br. allemand 122921, du 19 janvier 1900.)

Les matières fécales en putréfaction sont soumises à la distillation, pour séparer l'acide carbonique et l'ammoniaque, et traitées par l'acide sulfurique, l'acide chlorhydrique ou l'acide sulfureux pour les séparer en une portion solide et une portion liquide. Celle-ci est séparée par filtration, évaporée à siccité, et le résidu sec est épuisé par la benzine et fournit 14 à 17 % en poids de graisse. Le résidu d'extraction peut être employé comme engrais.

Procédé pour rendre inoffensifs et utiliser les détritus d'origine animale au moyen de chaux. Dr R. Glönnis, à Hambourg. — (Br. allemand 122922, du 17 mai 1900.)

Les détritus sont finement hachés, mélangés avec 20 à 25 % de chaux vive fraîchement préparée et le mélange est abandonné dans des fosses pendant plusieurs semaines.

Procédé pour la purification de toutes sortes d'eaux au moyen de manganates insolubles. Jules Henry Lavollay et Gustave Eugène Bourgoin, à Paris. — (Br. allemand 124986, du 20 juin 1900.)

Ce procédé consiste à traiter les eaux impures par des manganates insolubles (alcalino-terreux), avec emploi concomittant d'un courant électrique.

Il se produit une oxydation énergique qui détruit tous les germes nocifs.

Procédé pour la purification des eaux résiduaires. Dr Kröhnse, à Hambourg. — (Br. allemand 126946, du 4 janvier 1900.)

Il s'agit d'une purification par voie biologique. Pour accélérer la putréfaction, les matériaux employés pour absorber les eaux résiduaires sont, autant que possible, débarrassés de l'air et les gaz dégagés dans la putréfaction sont éliminés au moyen de groupes.

Procédé d'obtention d'ionone et d'ianthone. Haarmann et Reimer, à Holzminden. — (Br. américain 688131. — 18 septembre 1900. — 3 décembre 1901.)

Le produit brut renfermant le mélange de cétones est traité par l'acide parahydrazinebenzènesulfonique, il se forme avec l'ionone un produit de condensation, qu'on sépare de l'ianthone inattaquée.

PRODUITS ORGANIQUES A USAGE MÉDICAL

Procédé pour la préparation des acides sulfonés ou carbonés des paraphénylènediamines dissymmétriquement dialcoylés. Kalle et Cie, à Biedrich-s/M. — (Br. allemand 124907, du 30 juillet 1899.)

On fait bouillir l'acide chloronitrobenzènesulfoné (Cl, AzO^2, SO^3H — 1, 4, 6) ou l'acide chloronitrobenzoïque (Cl, AzO^2, COOH — 1, 4, 6) avec les amines secondaires aliphatiques en vase ouvert ou on chauffe en vase clos à 140° environ et on soumet à la réduction les acides nitrodialcoylés obtenus.

Procédé pour la production de composés mercuriques antiseptiques ne coagulant pas l'albumine. CHEMISCHE FABRIK AUF ACTIEN (VORM. C. SCHERING), à Berlin. — (Br. allemand 125095, du 25 mars 1900 ; addition au brevet 74634, du 25 avril 1893.)

On prépare ces composés en faisant agir des sels organiques ou inorganiques de mercure sur certaines bases organiques, comme, par exemple, l'éthylènediamine, qui ne coagulent pas l'albumine et n'ont pas de propriétés caustiques.

Procédé de préparation d'éthers sulfureux de phénols. BADISCHE ANILIN UND SODA FABRIK, à Ludwigshafen — (Br. allemand 126136, du 13 décembre 1899.)

En faisant chauffer des amines aromatiques ou des dérivés de celles ci (à l'exception des dérivés de l'α-naphtylamine) avec une solution de bisulfite alcalin, on obtient les éthers sulfureux des phénols correspondants.

Procédé pour la préparation du triacétate de pyrogallol. Leonhard LEDERER, à Sulzbach. — (Br. allemand 124408, du 19 août 1899.)

L'acétylation du pyrogallol se fait à la température ordinaire au moyen d'anhydride acétique, en présence d'acides minéraux.

Procédé pour la production d'imides alphylsulfonées. FARBWERKE VORM. MEISTER, LUCIUS et BRÜNING, à HÖCHST-S/M. — (Br. allemand 125390, du 17 juin 1900.)

On obtient des imides dialphylsulfonées $\begin{matrix} RSO^2 \\ RSO^2 \end{matrix}\rangle AzH$ en faisant agir à chaud des alphylsulfones-chlorées sur les sels alcalins secs des alphylsulfamides, en présence ou en l'absence d'un dissolvant exempt d'eau.

Procédé pour la préparation d'indols au moyen de pyrols. Dr M. DENNSTADT, à Hambourg. — (Br. allemand 125489, du 19 janvier 1901.)

Les pyrrols dissous dans un acide sont chauffés en présence d'alcali en excès.

Procédé de fabrication d'éthers sulfureux de phénols aromatiques. BADISCHE ANILIN UND SODA FABRIK, à Ludwigshafen. — (Br. allemand 115335, du 21 novembre 1899.)

En faisant agir des sulfites sur des composés aromatiques oxhydrylés, il se forme des éthers sulfureux :

$$ROH + Me^2SO^3 = R.\ O.\ SO^2Me + MeOH$$

ou

$$ROH + MeHSO^3 = R.\ O.\ SO^2.\ Me + H^2O.$$

Plus les composés aromatiques oxhydrylés sont solubles, plus les éthers sulfureux se forment facilement.

Procédé de préparation de l'acide phénylglycineorthocarbonique. FARBWERKE VORM. MEISTER, LUCIUS et BRÜNING, à Höchst-s/M. — (Br. allemand 125456, du 11 décembre 1900.)

On chauffe à la température de 200 à 250° un mélange de sels alcalins d'acides orthochlorobenzoïque et de glycocolle.

Procédé pour la production de composés de tannin bromé à peu près insipides. ACTIENGESELLSCHAFT FÜR ANILIN FABRIKATION, à Berlin. — (Br. allemand 125305, du 29 juillet 1900.)

En traitant le tannin bromé par l'aldéhyde formique, on obtient des composés peu solubles et qui n'entrent en solution que sous l'action du suc intestinal. Ces procédés remplaceraient, avec avantage, les bromures alcalins.

Procédé pour préparer des éthers salicylglycériques. Dr Ernst TAUEBER, à Berlin. — (Br. allemand 126311, du 4 janvier 1900.)

Ces éthers s'obtiennent en traitant un mélange d'acide salicylique et de glycérine par un acide minéral en quantité tout au plus équivalente à celle d'acide salicylique.

Amalgame pour dents contenant du tungstène. Robert WINTER et Victor PAPPENHEIM, à Berlin. — (Br. allemand 126200, du 13 mars 1901.)

On mélange du tungstène avec des oxydes métalliques — oxyde d'argent, oxyde d'étain — et de l'aluminium pulvérisé et on calcine le mélange.

Il se forme, à côté d'alumine, un alliage de tungstène et d'argent ou d'étain qui donne, avec le mercure, un bon amalgame.

Procédé pour préparer des éthers salicylglycériques. Dr Ernst TAUEBER, à Berlin. — (Br. allemand 127139, du 28 mars 1900 ; addition au brevet 126311, du 4 janvier 1900.)

Dans la préparation des éthers salicylglycériques au moyen d'acide salicylique et de glycérine, on peut employer comme agent de condensation des sels acides ou des éthers d'acides minéraux, ou encore des acides sulfonés organiques.

Procédé pour la production de tannates protéiques résistant aux liquides acides. G. HELL et Cie, à Troppau, Autriche. — (Br. allemand 126806, du 28 mars 1900.)

On mélange des solutions d'albumine et des solutions de kératines et on précipite le mélange par le tannin.

Procédé pour préparer des dérivés iodés de la quinine et de la cinquonine et des sels de ces dérivés. Dr Eugen OSTERMAYER, à Erfurt. — (Br. allemand 126796, du 15 juillet 1900.)

Lorsqu'on traite la quinine et la cinquinone en solution aqueuse ou alcoolique très étendue par du chlorure d'iode dissous dans l'acide chlorhydrique, le liquide se décolore-t-il avec formation des dé-

rivés iodés correspondants à l'état de chlorhydrates ? Les bases iodées libres peuvent être précipitées par l'addition d'alcali à la solution aqueuse.

Procédé pour préparer la diacétyldiaminouracil (4, 5). C. F. Böhringer et Fils, à Waldhof, près Mannheim. — (Br. allemand 126796, du 15 juillet 1900.)

On fait bouillir de l'acide urique avec de l'anhydride acétique, jusqu'à ce que le produit de la réaction ne réduisent plus à chaud le nitrate d'argent ammoniacal. Ce produit est formé en majeure partie par le diacétyl (4, 5) diaminouracil :

$$NaHSO^4 + NaCl + 2\,C = Na^2S + HCl + 2\,CO^2.$$

Le diacétodiaminouracil servirait de matière première pour la préparation de produits pharmaceutiques.

Procédé pour préparer la tétraphénylpipérazine-αβγδ. Dr Julius Schmidt, à Stuttgart. — (Br. allemand 126798, du 19 février 1901.)

Pour préparer la tétraphénylpipérazine, on réduit par la poudre de zinc et l'acide acétique le diphényldinitroéthylènesymétrique $C^6H^5C(AzO^2) : C(AzO^2)C^6H^5$ ou le diphényldinitroéthanesymétrique $C^6H^5CH(AzO^2)$. $CH(AzO^2, C^6H^5$ et on évapore la dose obtenue avec de l'acide chlorhydrique. La tétraphénylpipérazine et ses sels sont destinés à l'usage médical.

Procédé de préparation d'acide phénylglycineorthocarbonique. Badische anilin und Soda fabrik, à Ludwigshafen. — (Br. allemand 127178, du 25 novembre 1900.)

On obtient cet acide à l'état de ses sels acides peu solubles, en faisant agir les sels alcalins ou alcalino-terreux neutres de l'acide anthranilique sur l'acide chloracétique en solution aqueuse, à la température de 100°.

Procédé de préparation de bases tertiaires de la série du diphényle. Dr C. Rosenthal, à Berlin. — (Br allemand 127179, du 2 décembre 1900.)

Les bases tertiaires de la série du diphényle s'obtiennent lorsqu'on oxyde les bases tertiaires de la série benzénique par l'acide sulfurique à la température de 180-220° et en présence de substances organiques qui décomposent facilement l'acide sulfurique (dérivés, mono et polynitrés de la benzine, du phénol, de l'aniline, aldéhydes, essence de térébenthine, etc.).

Procédé de préparation de bases tertiaires de la série du diphényle. Dr C. Rosenthal, à Berlin. — (Br. allemand 127180, du 2 décembre 1900.)

L'oxydation par l'acide sulfurique décrite dans le précédent brevet est effectuée en présence de mercure ou de ses composés.

Procédé pour obtenir des solutions concentrées d'albumine coagulable par la chaleur. Dr August Gürber, à Wurzburg. — (Br. allemand 127162. du 1er août 1899).

Les solutions de matières albuminoïdes — sérum, solutions d'hémoglobine — sont soumises à la congélation et traitées par le centrifuge. L'eau qui se sépare peut être décantée.

Procédé pour extraire une partie constitutive du cerveau. Dr Carle Zerbe, à Fribourg. — (Br. allemand 127351, du 3 février 1899.)

Lorsqu'on épuise par l'éther le cerveau et qu'on ajoute de l'acétone à l'extrait éthéré, la totalité de la cholestérine reste en solution et il se forme un précipité. Celui-ci est redissous dans l'éther. La solution éthérée renferme de la lécithine et la substance myéline. On les sépare par l'addition d'alcool qui précipite la substance en question sous forme d'une masse amorphe blanc jaunâtre. Le produit est destiné à l'usage médical.

Procédé de préparation d'un antiseptique à base d'iode et de gélatine. Max Cohn, à Berlin. — (Br. allemand 127515 du 15 novembre 1900.)

On fait dissoudre 3 parties d'iodure de potassium et 100 parties de gélatine dans 1 000 parties d'eau, on fait passer dans la solution 1 partie et demie d'iode à l'état de vapeur et l'on fait durcir la gélatine. A l'état de poudre, ce produit servirait à saupoudrer des plaies purulentes.

Procédé pour la production d'un ciment pour dents. Johannes Priebe, à Francfort-s/O. — (Br. allemand 127587, du 1er février 1900.)

Aux ingrédients des ciments, on ajoute du celluloïde en poudre (aux ciments à base de chlorure de zinc) ou en solution (aux ciments à base d'oxyde de zinc). La nouvelle masse est plastique et se laisse facilement couper.

Procédé de préparation d'acide phénylglycineorthocarbonique. R. von Schilling, à Halle-s/S. — (Br. allemand 127577, du 7 décembre 1900.)

L'acide phénylglycineorthocarbonique s'obtient en traitant l'acide orthotoluidinediacétique par l'acide nitreux et transformant le produit obtenu d'après le procédé du brevet 121287.

Procédé pour la production du thymol. Dr M. Dinesmann, à Paris. — (Br. allemand 125097, du 7 octobre 1900.)

L'orthobromoparathymol est transformé par l'action de l'acide sulfurique fumant en acide sulfoné qui est chauffé sous pression avec de l'ammoniaque et de la poudre de zinc à 170°. L'acide 3-thymolsulfoné ainsi formé est converti en thymol par fusion avec la potasse caustique.

Procédé pour la production de camphidone et de camphidine. C. F. Böhringer et fils, à Waldhof, près Mannheim. — (Br. allemand 126196. du 8 septembre 1900.)

Dans la réduction électrolytique de l'imide de l'acide campholique en solution acide, il se forme un composé moins hydrogéné et plus oxygéné, la camphidone $C^{10}H^{17}AzO$, et une substance répondant à la formule $C^{10}H^{19}AzO$ (camphidine). Les deux corps seraient destinés à l'usage médical.

Procédé de préparation d'acide salicylglycolique. Knorr et Cie, à Ludwigshafen. — (Br. allemand 128988, du 21 août 1900.)

En chauffant l'éther monochloracétique avec le salicylate de soude, on obtient l'éther salicylglycolique qui, saponifié à une douce température par un alcali, fournit l'acide salicylglycolique. Cet acide pourrait être employé comme antiseptique intestinal, puisqu'il ne se dédouble que dans l'intestin.

Procédé de préparation d'acide salicylglycolique. Knorr et Cie, à Ludwigshafen. — (Br. allemand 125989, du 16 septembre 1900; addition au brevet 125988, du 21 août 1900.)

L'acide salicylglycolique peut encore être obtenu en saponifiant ses éthers par les acides. Pour l'acide sulfurique à 80 °/₀ ou l'acide chlorhydrique à 40 °/₀, la température optima est située vers 40°, tandis que pour l'acide acétique, elle est située vers 100°.

Procédé de préparation du quinate d'urée. O. Schütz et G. Dallmann, à Gummersbach. — (Br. américain. — 11 juin. — 31 décembre 1901.)

On obtient une combinaison de l'acide quinique avec l'urée, combinaison fondant à 106-107° C. En mélangeant à une température inférieure à 70° C. des solutions aqueuses renfermant 1 molécule d'acide quinique et 2 molécules d'urée, le mélange effectué, on chauffe à 55° C., sous pression réduite.

Composé d'oxyiodure de bismuth et d'acide méthylène digallique. P. L. Summero, à Philadelphie. — (Br. américain 690672. — 9 octobre 1901. — 7 janvier 1902.)

A l'état sec, ce composé est une poudre brun rouge renfermant environ 39,33 °/₀ de bismuth et 24 1 °/₀ d'iode ; il est insoluble dans l'eau et dans l'alcool, il se décompose lentement à l'air humide et a pour formule $Bi^2I^2C^{15}H^1O^{12}$. On l'obtient en faisant réagir l'acide méthylène digallique sur l'oxyiodure de bismuth, lavant le précipité formé et le séchant à une température inférieure à 60° C.

Le même. (Br. américain 690673. — 5 novembre 1900. — 7 janvier 1902.)

On prépare d'abord l'oxyiodure de bismuth en se servant d'une solution de nitrate (?) de bismuth dans l'acide acétique glacial. L'acide méthylène digallique est mis en suspension dans une solution d'iodure de potassium en présence d'acétate de sodium.

Procédé pour la réduction des dérivés nitrés. — H. Gerrescheim, à Cologne. — (Br. américain 691132. — 16 mars 1901. — 14 janvier 1902.)

Les dérivés organiques nitrés peuvent être réduits partiellement par un traitement au fer et alcali.

Quinate d'hexaméthylènetétramine. Chemische Fabrik auf Actien, à Berlin. — (Br. américain 690804. — 11 novembre 1901. — 7 janvier 1902.)

Ce sel est obtenu en dissolvant des quantités équimoléculaires d'acide quinique et d'hexaméthylènetétramine dans un solvant approprié et évaporant la solution. C'est un corps blanc cristallin fondant entre 118 et 125° C., il est insoluble dans l'éther et le chloroforme, lentement soluble dans l'alcool et facilement dans l'eau. Il renferme environ 58 °/₀ d'acide quinique et 42 °/₀ d'hexaméthylènetétramine.

Ether salicylique de la quinine. Farbenfabriken, à Elberfeld. — (Br. américain 11960. — 9 décembre 1901. — 7 janvier 1902.)

Cet éther a probablement pour formule :

$$C_6H_4\begin{cases}—OH\\—CO.\ OC^{20}H^{23}Az^2O\end{cases}$$

C'est une poudre cristalline, blanche, insipide, fusible à 140°C., très facilement soluble dans le chloroforme, facilement dans l'alcool chaud et le benzène, difficilement dans l'éther et l'alcool froid. La solution alcoolique est colorée en rouge brun par le perchlorure de fer.

Procédé de préparation de la triméthylhexahydroxybenzylaniline. Farbwerke, autrefois, Meister-Lucius et Brüning, à Francfort, s/M. — (Br. américain 691157. — 7 juillet 1900. — 14 janvier 1902.)

En traitant par les réducteurs les amidométhylènecyclocétones du type :

(Cycle à six chaînons portant C, C, C, C et les groupes — C = CH — Az<R, R et — CO)

obtenues elles-mêmes par l'action de l'ammoniaque sur les cétones de la formule générale :

(Cycle à six chaînons portant C, C, C, C et les groupes — C = CH — OH et — CO)

on obtient des hexahydroxybenzylamines de la formule :

(Cycle à six chaînons portant C, C, C, C et les groupes — CH — CH^2 — Az<R, R et — CH — OH)

dans laquelle R peut représenter de l'hydrogène ou un radical gras ou aromatique.

La triméthylhexahydroxybenzylaniline de la formule ci-contre :

(Cycle portant en haut C<CH^3, CH ; CH^2 — ; CH^3CH — ; — CH — CH^2 — $AzHC^6H^5$; — CH — OH)

se présente sous la forme de cristaux fusibles à 121° C., sous 15 millimètres de pression. Elle est facilement soluble dans l'alcool, l'éther et le benzène.

Procédé de préparation de dérivés acidiliques des alkamines cétoniques asymétriques. Chemische Fabrik auf Actien, à Berlin. — (Br. américain 692656. — 11 décembre 1897. — 4 février 1902.

Ces nouveaux composés ont pour formule générale :

CH — OR^s ; CH^3 — cycle — CH^2 ; — C(H)(R^a) ; Az — H^m

dans laquelle R*s* représente un groupe acidilique, R*a* un radical aliphatique ou aromatique et H*m* un atome d'hydrogène susceptible d'être remplacé par un groupe alkylique. Ces composés à l'état de base libre sont des corps huileux, insolubles dans l'eau, se décomposant par l'ébullition avec une solution aqueuse ou alcoolique alcaline en donnant l'alkamine initiale et un sel de l'acide dont le radical était substitué. Ils se combinent aux acides organiques et inorganiques pour donner des sels possédant des propriétés anesthésiques.

On les obtient en traitant par un réducteur les bases asymétriques de la série de la triacétonamine,chauffant le produit de réduction avec un alkylate et substituant ensuite dans la base stable obtenue un groupe acidilique à l'hydrogène de l'hydroxyle.

Procédé de préparation de cinnamylquinine. Kalle et C. à Biebrich. — (Br. américain 629439. — 28 octobre 1901. — 4 février 1902.)

Le chlorhydrate est obtenu en faisant réagir le chlorure de cynnamyle sur la quinine anhydre. C'est un corps sans saveur fondant à 235-236° C., difficilement soluble dans l'eau, facilement soluble dans l'alcool et cristallisant en aiguilles blanches.

Perfectionnement dans la préparation de l'acide orthosulfochlorotoluène. A. Baur, à Mulhouse, représentant les Fabriques de Produits chimiques de Thann et de Mulhouse. — (Br. américain 692598. — 9 juillet 1901. — 4 février 1902.)

Ce procédé consiste à faire réagir SO^3, Cl sur le sel de magnésium de l'acide toluèneorthosulfonique à une température ne dépassant pas 18° C.

L'acide sulfonique est séparé de sa solution dans l'acide sulfurique par addition d'eau et refroidissement.

Purification de l'acide lactique. Charles N. Waite, à Cranford N.-Y. — (Br. américain 686170. — 26 avril 1900. — 5 novembre 1901.)

Ce procédé de purification consiste à traiter la solution aqueuse d'acide lactique par l'alcool amylique.

Procédé de purification de l'anthracène. Ernest Wirth, à Dortmund. — (Br. américain 685895. — 29 août 1900. — 5 novembre 1901.)

On peut éliminer de l'anthracène brut le carbazol et ses homologues en plaçant l'anthracène dans un solvant susceptible de dissoudre difficilement l'anthracène et facilement les dérivés nitrosés des carbazols. On envoie un courant d'acide nitreux dans le solvant, sépare par filtration l'anthracène et de la solution filtrée on régénère l'acide nitreux.

Procédé de préparation d'un dérivé neutre de la diméthylamidodiméthylphénylpyrazolone Farbwerke, autrefois, Meister-Lucius et Brüning, à Höchst, s/R. — (Br. américain 686998. — 21 décembre 1900. — 19 novembre 1901.)

Ce composé est obtenu en concentrant à la température ordinaire et à l'abri de la lumière une solution anhydre renfermant de l'acide camphorique et de la diméthylamidodiméthylphénylpyrazolone. Il se présente sous la forme d'une poudre cristalline blanche, facilement soluble dans l'eau, à peu près insipide et fondant de 81 à 82° C.

Procédé de préparation d'un dérivé acide de la diméthylamidodiméthylphénylpyrazolone. Farbwerke, autrefois, Meister-Lucius et Brüning, à Höchst, s/R. — (Br. américain 686999. — 21 décembre 1900. — 19 novembre 1901.)

S'obtient comme le dérivé faisant l'objet du précédent brevet. C'est une poudre blanche cristalline, facilement soluble dans l'eau, fondant à 94° C.

Procédé d'obtention de glucose. Léon C. A. Calmette, à Lille. — (Br. américain 687122. — 12 novembre 1900. — 19 novembre 1901.)

Pour éviter la fermentation alcoolique dans le traitement des matières férulentes par les mucédinées, on refroidit la masse vers 10 ou 15° C.

TEINTURE. — BLANCHIMENT. — APPRÊTS. — FIBRES TEXTILES

Procédé pour fixer l'indigo sur la fibre. Kalle et Cie, à Biebrich, s/R. — (Br. allemand 123607, du 2 mai 1899. — Addition au brevet 108722, du 11 novembre 1898.)

A la place du composé bisulfitique de la cétone orthonitrophényllactique, on additionne l'indigo de soude caustique et de dextrine de manière à former une pâte pour impression. Après avoir imprimé, on vaporise dans les conditions spécifiées dans le brevet 109800) à l'abri de l'air.

Procédé pour l'application du sel d'indigo ou de l'indigo à côté des couleurs d'alizarine en impression. Kalle et Cie, à Biebrich s/R. — (Br. allemand 123608, du 3 décembre 1899. — Addition au brevet 108722, du 11 novembre 1898.)

Le procédé décrit dans le précédent brevet peut aussi être employé pour imprimer sur tissu déjà teints en rouge de Turquie.

Procédé de production de couleur pour impression sur tissus. Adolphe Holz, à Rorschach, Suisse. — (Br. allemand 123691, du 29 octobre 1899.)

On mélange des couleurs solides, en solution ou en pâte, avec de l'huile de lin cuite en présence ou en l'absence de mordant et, après avoir imprimé, on fixe par vaporisage ou par oxydation.

Procédé pour obtenir des produits à base d'alizarine à l'état pulvérulent pour la teinture en bain unique. Farbwerke vorm. Meister, Lucius and Brüning, à Hœchst-s/M. — (Br. allemand 123968, du 21 février 1900.)

Pour préparer ces produits qui servent à teindre directement les fibres végétales, on mélange des couleurs d'alizarine avec des sels minéraux des métaux du groupe de fer — sulfate de chrome, de fer ou d'alumine — et des sulfites, bisulfites ou pyrosulfites alcalins en quantités équimoléculaires et on fait moudre le mélange à siccité. Avec ce mélange, on peut teindre directement en rouge de Turquie le coton convenablement huilé.

Procédé pour obtenir des teintes vives au moyen des matières colorantes décrites dans les brevets 114266 et 114267 et de sels métalliques dépourvus de propriétés oxydantes. Farbwerke vorm. Meister, Lucius et Brüning, à Hœchst-s/M. — (Br. allemand 124507, du 18 novembre 1900.)

Les matières colorantes contenant du soufre et décrites dans les brevets 114266 et 114267 forment avec des sels de zinc, de cadmium, d'aluminium, etc., des laques bleues.

Procédé pour rendre souple la laine chlorée au moyen de sels métalliques. Jules-Auguste-Joseph Florin et Henri-Louis Lagache, à Roubaix. — (Br. allemand 123097, du 5 janvier 1899.)

La laine chlorée est d'abord traitée par un bain de sels métalliques à acides minéraux ou organiques, ensuite passée en bain à neutraliser et finalement exposée, pendant quelques heures, à l'action de l'air. La laine ainsi traitée recouvre toutes les propriétés qu'elle avait avant la chloruration.

Procédé pour rendre souple la laine traitée par le brome ou l'iode. Jules-Auguste-Joseph Florin et Henri-Louis Lagache, à Roubaix. — (Br. allemand 123098, du 17 juin 1899.)

Voir le brevet précédent.

Procédé pour donner un lustre soyeux au coton non tissé. F. Gros et Bourcart, à Remiremont. — (Br. allemand 124135, du 10 décembre 1898.)

Le coton tordu est soumis à la mercérisation à l'état de tension.

Procédé pour rendre soyeux au toucher le coton mercerisé teint. Farbenfabriken vorm. Fried. Bayer et Cie, à Elberfeld. — (Br. allemand 122351, du 23 septembre 1900.)

Le coton mercérisé est traité, après teinture et lavage, par une solution d'acide borique. Le toucher soyeux ainsi obtenu ne disparaît pas au bout d'un certain temps, comme cela arrive lorsqu'on emploie d'autres acides pour aviver le tissu.

Procédé pour la mercérisation du coton. Fr. W. Klein, à Düsseldorf. — (Br. allemand 122488, du 23 octobre 1900.)

Le coton mercérisé comme à l'ordinaire est peu à peu tendu et rincé dans des bains chauds de soude caustique dont la concentration va en diminuant. Le coton est tendu jusqu'à ce qu'il ait acquis la longueur qu'il avait avant la mercérisation.

Procédé pour obtenir des fils résistants et pouvant remplacer la soie au moyen de solutions de cellulose. Emil Bronnert, à Niedermorschweiler, arrondissement de Mulhouse, Max Fremery et Johann Urban, à Oberbruch. — (Br. allemand 125310, du 19 octobre 1900.)

Pour précipiter la cellulose, on emploie de l'acide sulfurique contenant de 30 à 65 $^0/_0$ de monohydrate. Le précipité de cellulose se laisse facilement tirer en fils.

Procédé pour rendre imperméables les tissus, papiers, etc., au moyen d'un mélange de sels d'acides gras et de résinates de zinc et de benzine. J. C. Thornton, à Altrincham et F. S. Nothwell, à Manchester. — (Br. allemand 124973, du 22 août 1899.)

6 parties d'oléate de zinc, 4 parties de stéarate de zinc, 1 partie de résinate de zinc et 100 parties de benzine sont pétries à la température de 30 à 50° de manière à former une masse homogène que l'on étend sur le tissu ou le papier.

Procédé pour l'imperméabilisation des tissus. James Menzie, à Londres. — (Br. américain 690868. — 8 juillet 1901. — 7 janvier 1902.)

Les tissus sont trempés d'abord dans une solution obtenue en faisant bouillir de la potasse caustique avec des acides oléique et stéarique, puis ajoutant du silicate de soude et de la paraffine ; en sortant de cette solution, on les plonge dans une solution d'acétate d'alumine.

Composition détergente. F. M. Pease et M. Mac Donnell, à Altoona Pa. — (Br. américain 690458, 16 juillet 1901. — 7 janvier 1902.)

Ce produit résulte de l'action d'un acide tel que l'acide chlorhydrique, acétique, citrique, tartrique, oxalique ou sulfurique sur une substance azotée renfermant des protéides.

Procédé de préservation des substances organiques. A. Mészaros, à Székesfejérvor, Autriche-Hongrie. — (Br. américain 691402. — 28 septembre 1901. — 21 janvier 1902.)

Ce procédé consiste à soumettre les substances à conserver à l'influence des produits de la distillation des gnons après avoir fait barboter les vapeurs dans une solution salée d'abord et dans l'alcool ensuite !

Procédé d'épuration de fibres textiles, notamment de laine, au moyen de solvants volatils. Félix Wislicki, à Tubize, Belgique. — (Br. allemand 121093, du 10 juin 1900.)

Le procédé consiste à traiter les fibres textiles, en présence d'un solvant volatil — benzine, tétrachlorure de carbone, etc. — par un courant d'anhydride sulfureux sous pression, avec ou sans addition d'anhydride sulfurique, et à les laver ensuite à l'eau chaude ou froide.

Procédé de décoloration de tissus teints au moyen d'aluminium en poudre et de bisulfite. Kalle et Cie, à Biebrich. — (Br. allemand 121338, du 30 août 1900.)

En imprimant avec une pâte composée d'aluminium en poudre, de bisulfite de potasse et de dextrine et vaporisant ensuite pendant 5 à 10 minutes, on obtient, sur tissus teints, par exemple, en bleu de naphtamine, un blanc irréprochable. La machine à imprimer n'est pas détériorée par cette pâte.

Procédé de préparation de cuves d'indigo au moyen d'indigo finement divisé. Badische anilin und soda fabrik, à Ludwigshafen. — (Br. allemand 121450, du 24 octobre 1899.)

L'indigo est broyé avec cinq fois son poids d'acide sulfurique à 60° Bé à la température de 30°, la bouillie est abandonnée à elle-même pendant 1 heure, le sulfate d'indigo formé est jeté dans une grande quantité d'eau, ce qui a pour résultat de le dissocier de nouveau en acide sulfurique et indigo très finement divisé. Celui-ci est filtré et lavé.

Même après dessiccation, il ne perd pas la propriété de se dissoudre facilement en cuve.

Procédé de dégraissage de la laine au moyen de tétrachlorure de carbone. Délainage verviétois Peltzer et Cie, à Renonpré-Verviers — (Br. allemand 122800, du 3 février 1900.)

Le procédé consiste à dégraisser la laine humide par le tétrachlorure de carbone et à séparer la graisse et le dissolvant par distillation.

Procédé de dégraissage de la laine au moyen de tétrachlorure de carbone. Délainage verviétois Peltzer et Cie, à Verviers. — (Br. allemand 122801, du 28 octobre 1900. Addition au brevet 122800, du 3 février 1900.)

Pour récupérer le tétrachlorure de carbone retenu par la laine, on traite celle-ci par un courant de vapeur qui vient se condenser dans le récipient à tétrachlorure de carbone.

MÉTALLURGIE. — MÉTAUX

Procédé pour éliminer complètement et à l'état libre le soufre des minerais sulfurés. James-Georges Whitlock, à Richmond, Etats-Unis. — (Br. allemand 127565, du 3 juin 1900.)

Les minerais sont soumis à la distillation dans une atmosphère de gaz inertes et avec le concours de la quantité d'oxygène exactement nécessaire pour oxyder le métal.

Procédé pour production électrolytique de cuivre au moyen de solutions de sulfates provenant de minerais bruts. Constantin-Jean Tossizza, à Paris. — (Br. allemand 128486, du 3 mars 1901.)

L'électrolyse est effectuée à froid et avec emploi d'anodes insolubles qui sont entourées d'une solution d'acide sulfureux, ce qui permet d'utiliser leur action dépolarisante. Tension du courant : 0,8 volt.

Bronze de nickel et d'aluminium. H. L. M. Demmler, née Secrétan, P. A. Bethmont, née Secrétan, à Paris, et F. C. G. Arbola, née Secrétan, à Reims. — (Br. allemand 127414, du 9 mars 1898.)

Ce bronze contient 89 à 98 % de cuivre, 1 à 9 % d'aluminium et 1 à 1,5 % de nickel.

Procédé pour la production de dépôts métalliques, avec emploi de contacts d'aluminium ou de magnésium. Electrométallurgie, à Berlin. — (Br. allemand 127464, du 15 février 1899.)

Pour obtenir des dépôts de nickel, il convient d'employer un bain composé comme suit : eau, 30 litres; chlorure de nickel, 0,4 kil. ; pyrophosphate de soude, 7 kilogrammes ; chlorure d'ammonium, 0,6 kil. ; carbonate de soude, 0,28 kil. ; carbonate d'ammoniaque, 0,25 kil.

Le pyrophosphate de soude a pour effet de décaper constamment le métal de contact. Le carbonate de soude et le carbonate d'ammoniaque produisent l'alcalinité absolument nécessaire du bain et détermine la production du courant électrique local par leur action sur le métal de contact. Le chlorure d'ammonium sert à augmenter la conductibilité électrique du bain. Il faut s'en tenir aux proportions indiquées plus haut et établies par une longue série d'expériences.

Procédé pour la production de dépôts d'argent, d'étain, de plomb ou d'or avec emploi de contacts d'aluminium ou de magnésium. Electrométallurgie, à Berlin. — (Br. allemand 128318, du 15 février 1899. Addition au brevet 127464, du 15 février 1899.)

Pour séparer l'argent, l'étain, le plomb et l'or, l'attaque du métal de contact (aluminium) est déterminée par une forte alcalinité du bain, ainsi qu'il a été indiqué dans le brevet principal ; mais pour décaper les surfaces de contact, il faut ajouter aux phosphates ou pyrophosphates alcalins un excès de cyanure de potassium.

Procédé pour la production de dépôts de cuivre, de zinc, de laiton, de bronze, avec emploi de contacts d'aluminium ou de magnésium. Electrométallurgie, à Berlin. — (Br. allemand 128319, du 15 février 1899. Addition au brevet 127464, du 15 février 1899.)

Pour décaper l'aluminium, on ajoute du cyanure de potassium au bain en ayant le soin d'éviter tout excès de ce sel.

Traitement des minerais sulfurés. T. Twynam, Moortown, près Leeds. — (Br. allemand 14983, du 22 août 1900.)

Les minerais sulfurés de zinc et de plomb sont mélangés avec une solution de chlorure de zinc (ou

de chlorure ferreux) et calcinés. Il se forme du chlorure de plomb qui est extrait à l'eau bouillante. La solution obtenue est traitée par le sulfate de zinc pour transformer le chlorure de plomb en sulfate et régénérer le chlorure de zinc. Le résidu contenant principalement du sulfure de zinc est grillé. On obtient de l'oxyde de zinc et du sulfate de zinc qui est utilisé comme il vient d'être dit.

Traitement des minerais de cuivre en vue d'en extraire le cuivre, etc. A. Simon, à Bordeaux. — (Br. anglais 17189, du 27 septembre 1900.)

Les minerais complexes contenant du cuivre, du plomb, de l'argent et de l'antimoine sont traités d'après ce procédé, de manière à extraire les métaux et à obtenir du soufre et de l'hyposulfite de soude comme sous-produits. Le minerai moulu est mélangé avec du sulfure de sodium et épuisé par l'eau, afin d'éliminer l'antimoine à l'état de sulfure double de sodium et d'antimoine. La solution obtenue est soumise à l'électrolyse et, après élimination de l'antimoine, traitée par un courant d'anhydride sulfureux provenant du grillage du minerai.

Extraction du zinc, etc., des déchets. C Kellner, à Vienne. — (Br. anglais 7028, du 14 avril 1900.)

Les déchets contenant du zinc et qui s'obtiennent lors du grillage des pyrites sont moulus et traités par l'eau et l'acide sulfureux pour transformer le zinc en bisulfite. La solution décantée est traitée par un courant d'air qui convertit le bisulfite en sulfate. Le fer et la chaux sont préalablement éliminés comme à l'ordinaire. La solution de sulfate de zinc est décomposée par le chlorure de calcium, et le chlorure de zinc obtenu est soumis à l'électrolyse.

D'après une modification de ce procédé, le sulfite de zinc est chauffé pour éliminer l'acide sulfureux, qui est employé pour traiter une nouvelle charge de décrets ; le monosulfite de zinc formé est exposé à l'action de l'air, ce qui a pour résultat de la convertir en sulfate.

Purification du plomb. T. Barton et T. B. Mc Ghie, à Londres. — (Br. allemand 19273, du 27 octobre 1900.)

Le plomb contenant du zinc est traité à l'état fondu par un alcali caustique.

Le zinc s'oxyde et est décanté en même temps que l'alcali fondu. Après séparation de l'oxyde de zinc, l'alcali peut être employé pour une nouvelle opération.

Traitement de l'aluminium et de ses alliages. W. H. Hyatt, à Gunnersbury, Middlesex, Angleterre. — (Br. anglais 8801, du 12 mai 1900.)

Ce procédé a pour objet la purification de l'aluminium et de ses alliages au moyen de gaz. A cet effet, on fait passer dans le métal fondu un courant de chlore, d'oxygène ou de gaz réducteurs, comme l'oxyde de carbone, l'acide carbonique, etc. Pour préparer des alliages, il convient d'employer de l'aluminium ainsi purifié. D'autre part, on peut purifier des alliages d'aluminium contenant du fer, du cuivre, du magnésium, etc., en traitant le métal fondu par l'un des gaz mentionnés plus haut.

Masse pour souder l'étain. K. J. Husum, à Frederiksberg. — (Br. danois 4610, du 27 avril 1901)

Cette masse ou pâte, qui supprime complètement l'emploi de l'acide chlorhydrique, est composée de 25 grammes de chlorure d'ammonium et de 100 grammes de vaseline mélangés à la température de 75°. La partie à souder est enduite d'une petite quantité de ce mélange et chauffée jusqu'à ce que l'étain soit fondu.

ELECTROCHIMIE. — GALVANOPLASTIE

Procédé pour obtenir des dérivés oxazoïques par voie électrolytique. Farbwerke vorm., Meister, Lucius et Brüninc, à Höchst s/M. — (Br. allemand 127727, du 22 juin 1900.)

La production électrolytique de dérivés oxazoïques au moyen de corps nitrés aromatiques en suspension dans un alcali aqueux peut être réalisée par l'électrolyse sans diaphragme, avec emploi d'une cathode de grande surface.

Procédé pour régénérer les électrodes de peroxyde de plomb dans les accumulateurs. Joseph Hofmann, à Berlin. — (Br. allemand 128033, du 27 janvier 1900.)

Après la décharge de l'accumulateur, les électrodes sont enlevées et traitées par une solution d'acide hypochloreux obtenu en décomposant l'hypochlorite de chaux par un acide. De cette manière, le sulfate de plomb est converti en peroxyde de plomb. L'électrode régénérée est bien lavée à l'eau et replacée dans l'accumulateur.

PRODUITS CHIMIQUES

Procédé de fabrication de l'acide nitrique. Carl Uebel, à Stolberg, près Aix-la-Chapelle. — (Br. allemand 127647, du 11 mars 1900.)

Le salpêtre est d'abord décomposé partiellement par l'acide sulfurique ou un polysulfate. Le mélange obtenu est ensuite versé dans un vase contenant du bisulfate chauffé à 300° environ, ce qui a pour effet de chasser les derniers restes d'acide nitrique.

Procédé pour la production de carbonate ou de sulfate de plomb. Arthur-Henry Eyles, Henry-Staples Rapelye et Addison Applegate, à Mount Vernon, New-York. — (Br. allemand 127460, du 21 décembre 1897.)

On introduit du plomb fondu et pulvérisé au moyen d'un courant d'air ou de vapeur dans une chambre remplie d'air chaud. Les oxydes formés tombent au fond de la chambre dans de l'eau acidulée. Le mélange d'oxydes est ensuite exposé à l'action de l'air chaud dans un récipient tournant et transformé ainsi en oxyde de plomb pur. Au moyen d'acide carbonique ou d'acide sulfurique, on peut convertir l'oxyde en carbonate ou sulfate.

Procédé pour la production de noir de suie. Gottfried Wegelin, à Kal-Scheuren. — (Br. allemand 127467, du 29 octobre 1899.)

Les hydrocarbures qui s'obtiennent dans la distillation du goudron de houille sont mélangés à l'état

de vapeur avec de l'air et brûlés dans des brûleurs appropriés. La chaleur produite par la combustion sert à chauffer les chaudières dans lesquelles se fait la distillation.

Procédé pour la production et la concentration de l'acide sulfurique. Albert FRIEDLAENDER, à Zaborze, Silésie. — (Br. allemand 127985, du 22 juillet 1899.)

On soumet à l'électrolyse une solution aqueuse d'acide sulfurique dans un appareil à diaphragmes et on fait passer en même temps un courant d'anhydride sulfureux dans l'espace anodique.

Procédé pour obtenir des peroxydes alcalino-terreux hydratés. George-François JAUBERT, à Paris. — (Br. allemand 128418, du 7 février 1901.)

En faisant agir un sulfure alcalino-terreux en solution aqueuse sur un peroxyde alcalin hydraté, on obtient le peroxyde alcalino-terreux hydraté correspondant.

Procédé de fabrication d'acide acétique pur et concentré. Rolof JÜRGENSEN et August BAUSCHLICHER, à Prague. — (Br. allemand 127668, du 20 juillet 1900.)

Les vapeurs acides brutes sont soumises à une condensation fractionnée.

Production de pastille de peroxyde de sodium. G. F. JAUBERT, à Paris. — (Br. anglais 17461, du 2 octobre 1900.)

Le peroxyde de sodium est comprimé en pastilles soit tel quel, soit additionné d'un bisulfate ou d'un polysulfate, ou encore d'un acide organique convenablement séché.

Fabrication de chlore. G. J. ATKINS, TOTTENHAM, MIDLESSEX. — (Br. anglais 13815, du 1er août 1900.)

On fait agir de l'acide sulfurique sur un mélange de chlorate de soude ou de potasse et de chlorure de sodium et de potassium. Il se dégage du chlore et il reste du sulfate de soude ou de potasse.

Fabrication de composés d'acide chromique. A. SCHEARER, à Manchester. — (Br. anglais 18218, du 13 octobre 1900.)

On obtient un chromate double de sodium et d'ammonium bien cristallisé ($NaAzH^4CrO^4 2H^2O$ ou $Na^2CrO^4(AzH^4)^2CrO^4 5H^2O$) et qui peut être employé comme mordant en évaporant et refroidissant ensuite une solution contenant du chromate de soude et du chromate d'ammoniaque. Les 2/3 environ de l'acide chromique mis en œuvre doivent être combinés à la soude. Les impuretés restent dans les eaux-mères. Le sel double obtenu peut facilement être transformé en bichromate de soude par l'action de la vapeur surchauffée, mais la température ne doit pas dépasser 135°.

Le même sel double peut être obtenu en saturant par l'ammoniaque et l'acide carbonique une solution de chromate neutre de soude.

Procédé pour rendre stables les hyposulfites solides. BADISCHE ANILIN UND SODA FABRIK, à Ludwigshafen. — (Br. anglais 18852, du 22 octobre 1901.)

Les hyposulfites solides sont séchés dans le vide et conservés dans une atmosphère d'un gaz inerte et exempt d'oxygène. Pour éliminer les eaux-mères, on peut les laver à l'alcool, à l'acétone, à l'éther, etc.

Fabrication de sulfate d'alumine. F. M. SPENCE, D. D. SPENCE et MANCHESTER, et H. SPENCE, à Sale. — (Br. anglais 6254, du 3 avril 1900.)

Le sulfate d'alumine en solution est évaporé jusqu'à densité de 1,39 et la solution est ensuite refroidie au moyen d'un courant d'air comprimé. Les cristaux sont débarrassés des eaux-mères dans un appareil centrifuge.

Obtention d'acide stannique par combustion de vapeurs d'étain. C. P. BARY, à Paris. — (Br. anglais 9231, du 18 mai 1900.)

L'étain métallique est chauffé à 1 700° à l'abri d'air et la vapeur obtenue est conduite dans une chambre contenant de l'air ou de l'oxygène.

Production de composés cyanogénés. H. F. KIRKPATRIK PICARD, à Londres. — (Br. anglais 9710, du 26 mai 1900.)

On obtient du cyanogène chloré, bromé ou iodé en faisant agir sur un sulfocyanure un sel halogéné en présence d'un oxydant (peroxyde de manganèse, bichromates, hypochlorites, nitrates additionnés d'acide sulfurique).

On introduit, par exemple, un mélange de bromure de sodium et de sulfo-cyanure de sodium dans un mélange d'acide nitrique et d'acide sulfurique étendu et chauffé à 100° environ. La réaction peut être représentée par l'équation :

$$8\,HAzO^3 + 3\,H^2SO^4 + 3\,NaCAzS + 3\,NaBr = 6\,NaHSO^4 + 3\,BrCAz + 4\,H^2O + 4\,Az^2O^2.$$

On peut aussi employer du brome à la place du bromure de sodium. Les vapeurs de cyanogène bromé sont condensées dans des chambres appropriées, et l'oxyde d'azote est utilisé pour régénérer l'acide nitrique.

Fabrication d'alun sodique. F. M. et D. D. SPENCE, à Manchester et H. SPENCE, à Sale. — (Br. anglais 5644, du 26 mars 1900.)

On fait cristalliser un mélange de sulfate de soude et de sulfate d'alumine en solution concentrée.

Fabrication de sels alcalins et de produits accessoires. C. HŒPFNER, à Londres. — (Br. anglais 15873, du 6 septembre 1900.)

Objet du brevet. — Obtention de sulfites et de métaux. S'il s'agit, par exemple, d'obtenir du sulfite de soude et du zinc, on procède comme suit : on fait agir de l'acide sulfureux sur un mélange de chlorure de sodium et d'oxyde de zinc ou de minerai contenant de l'oxyde de zinc. Il se forme du chlorure de zinc et du sulfite de soude. Lorsqu'on a le soin d'employer du chlorure de sodium en

excès, le sulfite formé est peu soluble, et l'on peut d'abord extraire le chlorure de zinc et ensuite séparer le sulfite par lavage. Le sulfite de soude peut être employé pour produire de la soude caustique ou du carbonate de soude, d'après les réactions suivantes :

$$Na^2SO^3 + CaH^2O^2 = CaSO^3 + 2\,NaOH$$

et

$$2\,NaOH + CO^2 = Na^2CO^3 + H^2O.$$

Le sulfife de chaux est employé dans la fabrication du papier. Le chlorure de zinc est soumis à l'électrolyse en vue d'obtenir du zinc et du chlore.

Fabrication d'alumine. C. M. Hall, à Niagara Falls, New-York. — (Br. anglais 14573, du 14 août 1900.)

Le procédé consiste à ajouter de la chaux au mélange de matériaux contenant de l'alumine lors de la digestion avec les alcalis. La chaux se combine à l'acide carbonique et à l'acide silicique pour former des composés insolubles. L'aluminate de soude obtenu est traité par un courant d'acide carbonique qui précipite de l'oxyde d'aluminium pur. Le carbonate de soude peut être employé dans une nouvelle opération.

Production de soude caustique. A. Braud, à Londres. — (Br. anglais 19322, du 29 octobre 1900.)

La soude brute est traitée dans le four par une nouvelle quantité de carbonate de chaux et de charbon, et en même temps la masse est portée à une température plus élevée. La masse est reprise par l'eau chaude, ce qui fournit une lessive concentrée, le résidu est de nouveau lavé et la solution étendue obtenue est employée pour épuiser une nouvelle charge.

Production d'acide carbonique. H. Howard, à Brookline, Mass., Etats-Unis. — (Br. anglais 10678, du 12 juin 1900.)

D'après le procédé décrit dans ce brevet, l'acide carbonique s'obtient en faisant agir à chaud une solution de bisulfite de soude sur une solution de carbonate de soude. Il se dégage de l'acide carbonique et il se forme du sulfite neutre de soude. On enlève la moitié de celui-ci et on sature l'autre moitié par des gaz de fours à pyrite. Le bisulfite régénéré peut être employé pour une nouvelle opération.

Production de peroxydes hydratés. G. F. Jaubert, à Paris. — (Br. anglais 10630, du 11 juin 1900.)

Les peroxydes alcalino-terreux hydratés s'obtiennent en décomposant le peroxyde de sodium hydraté par un sel ou un hydrate alcalino-terreux en solution. Par exemple, 78 kilogrammes de peroxyde de sodium dissous dans 1 000 litres d'eau sont additionnés d'eau de chaux contenant 56 kilogrammes de chaux caustique, le mélange est bien remué, le peroxyde de calcium formé est lavé et séché.

Fabrication d'acide sulfurique par le procédé dit de contact. E. Raynaud, à Spy, et L. Pierron, à Jette Saint-Pierre, Belgique. — (Br. anglais 16254, du 12 septembre 1900.)

La fabrication de l'acide sulfurique par le procédé de contact se fait en deux phases. Dans la première phase, l'acide sulfureux et l oxygène ne sont combinés que partiellement ; dans la seconde, la combinaison est complétée, et la dissociation qui se produit pendant cette phase est réglée de manière à recombiner les deux gaz. Ces opérations peuvent être effectuées par l'une des deux méthodes suivantes : 1° on maintient une température constante, mais on emploie d'abord une substance de contact pauvre en platine, ensuite riche en platine et finalement de nouveau pauvre en platine ; 2° la teneur en platine de la substance de contact restant constante, on opère d'abord à une température peu élevée, ensuite on fait monter la température et à la fin on la laisse redescendre.

Fabrication de siliciures. International Chemical C°, Jersey-City, New-York.— (Br. anglais 14124, du 7 août 1900.)

On mélange un oxyde, un carbonate, un sulfate, un phosphate ou un silicate alcalino-terreux avec de la silice et on réduit le mélange au four électrique.

Les composés formés s'écoulent et s'accumulent dans le foyer. Ce sont des siliciures nouveaux (?), à savoir : siliciure de calcium, $CaSi^2$. siliciure de baryum, $BaSi^2$ et siliciure de strontium $SrSi^2$. L'eau les décompose avec formation de silice et d'oxyde alcalino-terreux et dégagement d'hydrogène. Sous l action des acides étendus, le siliciure de calcium se décompose avec dégagement d'un gaz nouveau qui répond à la formule Si^2H^2. Les inventeurs lui ont donné le nom de « silicoacétylène ». Substance jaune, cristalline, inexplosive, insoluble dans l'eau et les acides, soluble dans les lessives caustiques avec dégagement d'hydrogène.

Obtention d'azote et de protoxyde d'azote au moyen d'air atmosphérique. R. Marston, à Leicester. — (Br. anglais 19074, du 25 octobre 1900.)

On fait passer un mélange d'air et d'hydrogène ou d'ammoniaque dans des tuyaux ou cornues chauffés et chargés de substances oxydables (fer, cuivre).

On obtient ainsi un mélange d'azote et de protoxyde d'azote qui peut être employé comme anesthésique ou antiseptique.

Production de charbon de bois doué d'un grand pouvoir décolorant. R. Ostrefko, à Satkuny, Kowno, Russie. — (Br. anglais 14224, du 8 août 1900.)

Les matières carbonacées d'origine animale ou végétale sont traitées par une solution de chlorure de calcium ou de magnésium et soumises à la distillation sèche à l'abri de l'air. Le charbon obtenu est lavé à l'eau, à l'acide chlorhydrique, de nouveau à l'eau et chauffé finalement au rouge à l'abri d'air.

Production de charbon de bois doué d'un grand pouvoir colorant. R. OSTREFKO, à Satkuny, Kowno. Russie. — (Br. anglais 18040, du 10 octobre 1900.)

Les matériaux carbonacés réduits en morceaux sont traités à chaud par des solutions de sels alcalino-terreux et ensuite rapidement portés au rouge à l'abri d'air. On peut aussi chauffer du bois au rouge à l'abri d'air et faire passer un courant de vapeur surchauffée ou d'acide carbonique.

Le charbon obtenu décolore très bien le sucre brut et même les résidus d'acide sulfurique qui s'obtiennent dans le raffinage des huiles minérales.

Purification de l'anthracène. L. LUYTEN et E. BLUMER. — (Br. anglais 14892, du 20 août 1900.)

On obtient de l'anthracène à 80 % et suffisamment sec pour être employé dans la fabrication de l'alizarine en chauffant l'anthracène brut avec un dissolvant volatil (naphte, sulfure de carbone, acétone).

On laisse refroidir le mélange, on sépare l'anthracène par le filtre, on lave par le dissolvant et on chauffe le résidu jusqu'à fusion. Le dissolvant est récupéré.

Procédé pour rendre solubles dans l'eau les huiles hydrocarbonées contenant du soufre. S. FRAENKEL et A. KÖNIG, à Vienne. — (Br. anglais 19406, du 30 octobre 1900.)

Ce procédé consiste à mélanger les hydrocarbures avec des résinates, oléates, etc., alcalins.

Production de toluènesulfones chlorées. E. GFELLER, à Berne. — (Br. anglais 11676, du 27 juin 1900.)

Les acides toluènesulfonés qui s'obtiennent comme sous-produits dans la transformation du toluène en toluènesulfones chlorées peuvent être convertis en ces dernières par l'action de l'acide chlorosulfoné à la température de 20°.

Fabrication de nitrites alcalins. M. KOWALESKI. — (Privilège russe 5238, du 29 mai 1901.)

Pour empêcher la combustion rapide, on ajoute graduellement au nitrate en fusion 10 à 15 % de saccharates additionnés de soude caustique, de chaux, etc. La masse fondue est reprise par l'eau, filtrée, et la solution obtenue est abandonnée à la cristallisation.

Obtention de soufre et d'anhydride sulfureux au moyen de sulfates. S. PALASCHKOWSKI. — (Privilège russe 5464, du 30 juin 1901.)

Les sulfates sont mélangés avec du coke et du goudron ou de l'eau et la masse obtenue est moulée en briquettes de 300 grammes. Le grillage de ces briquettes ne dure que 3 heures et demie. Les sulfures formés sont décomposés par l'acide carbonique à la pression de 2 à 3 atmosphères. L'hydrogène sulfuré mis en liberté passe sur un sulfate porté à l'incandescence et donne naissance à du soufre et de l'anhydride sulfureux.

Procédé modifié pour l'obtention de soufre et d'anhydride sulfureux au moyen de sulfates. S. PALASCHKOWSKI. — (Privilège russe 5477, du 30 juin 1901.)

Au lieu de faire passer l'hydrogène sulfuré directement sur un sulfate incandescent, on lui fait traverser une solution de sulfure de calcium. Le sulfhydrate de calcium formé est décomposé par le sulfate de soude et le sulfhydrate de sodium obtenu donne avec l'acide carbonique de l'hydrogène sulfuré et du bicarbonate de soude.

CHAUX. — CIMENTS. — MATÉRIAUX DE CONSTRUCTION

Procédé de fabrication de ciment au moyen de scories de hauts-fourneaux. Dr Hermann PASSOW, à Blankenese, près Hambourg. — (Br. allemand 128281, du 7 avril 1900.)

Les scories en fusion sont exposées à l'action d'un courant d'air.

Procédé de fabrication du ciment de Portland par fusion des matières premières. Dr Hermann PASSOW, à Blankenese, près Hambourg. — (Br. allemand 128282, du 20 juillet 1900.)

Les matières premières servant à la fabrication du ciment de Portland sont soumises, à l'état de fusion, à l'action d'un courant d'air.

Procédé de production de matériaux de construction et d'isolation au moyen de déchets de liège, de poix et de terre glaise. Albert HAACKE, à Celle. — (Br. allemand 128231, du 4 novembre 1899.)

Les déchets de liège, pulvérisés et séchés, sont intimement mélangés avec de la poix en poudre, le mélange est pétri avec de la terre glaise aussi chaude que possible, et les matériaux moulés sont séchés à une température voisine de celle de ramollissement de la poix.

Production de ciment de première qualité. H. PASSOW, à Hambourg. — (Br. anglais 14278, du 9 août 1900.)

(Voir les brevets ci-dessus).

Production de pierres calcaires, dures et réfractaires. E. BOIVIE, à Södertelje, Suède. — (Br. danois 4497, du 8 mai 1901.)

On mélange 3 à 5 parties en poids de chaux et 97 à 95 parties en poids de quartz, on traite le mélange par 3 à 4 % d'une solution à 10 % d'acide nitrique, on presse dans des moules et on soumet les pierres à l'action de la vapeur sous pression de 8 atmosphères.

On peut employer de la chaux éteinte, ce qui facilite le travail.

Production de pierre artificielle. Deutsche Geolithwerke. — (Privilège russe 5276, du 30 mai 1901.)

La pierre artificielle préparée au moyen de ciment à base de magnésie s'altère plus ou moins rapidement. La cause en réside dans la présence de chaux qui se transforme sous l'action du chlorure de magnésium ou de l'acide chlorhydrique en chlorure de calcium. Celui-ci attire l'humidité et détermine la déformation des pierres. Pour parer à cet inconvénient, on ajoute au mélange de matières premières du phosphate monocalcique qui fixe la chaux libre.

Procédé pour recouvrir d'un enduit protecteur de ciment l'intérieur des fours à ciment rotatifs. Hurry et Seaman. — (Privilège russe 5112, du 28 avril 1901).

La partie inférieure du four, qui est la plus exposée à la détérioration, est garnie de chlorure de sodium et portée à une température élevée.

Ciment magnésien. Jacob Steiger, à Londres. — (Br. américain 694802. — juillet 1901. — 4 mars 1902.)

A une solution chaude de chlorure de magnésium on ajoute une substance siliceuse en poudre, on continue à chauffer jusqu'à dessiccation, on pulvérise et ajoute de la magnésie calcinée.

Composition magnésienne. Emile Ruff, à New-York. — (Br. américain 694424. — 7 août 1899. — 4 mars 1902.)

Cette composition paraît être un carbonate hydraté de magnésium. Elle renfermait, d'après l'auteur, au moins deux fois plus de molécules de magnésie que de molécules d'acide carbonique et plus de molécules d'eau que de molécules de magnésie.

Composé ignifuge. J. L. Ferrel, à Philadelphie. — (Br. américain 695679. — 29 avril 1901. — 18 mars 1902.)

Ce composé est obtenu en ajoutant un carbonate à une solution de sulfate d'aluminium.

BREVETS DIVERS

Nouvel insecticide à base de salicylate de nicotine. G. H. Richards, à Londres — (Br. américains 685059 et 685061. — 8 avril. — 22 octobre 1901.)

Dans 50 kilogrammes de nicotine, on dissout environ 42 kilogrammes d'acide salicylique, le mélange cristallise par refroidissement, on sépare la liqueur mère, sèche et pulvérise. A deux parties de salicylate de nicotine, on peut ajouter une partie de camphre, on peut alors former des tablettes se volatilisant entièrement par la chaleur.

Nouvel insecticide. G. H. Richards, à Londres. — (Br. américain 685060. — 8 avril. — 22 octobre 1901.)

On dissout à chaud dans 50 kilogrammes de nicotine environ 93 kilogrammes d'acide tartrique, on laisse cristalliser, le sel séché et pulvérisé est ensuite mélangé à une demi-fois son poids de camphre.

Procédé de préparation d'un mastic à la caséine. S. Wenk, à Magdeburg. — (Br. allemand 116355, du 19 octobre 1899.)

On chauffe de la caséine légèrement alcalinisée pendant longtemps à 60° et on y ajoute ensuite de la chaux, du verre liquide et des matériaux tannifères. Le traitement préparatoire de la caséine aurait pour résultat de fournir un mastic de qualité supérieure.

Mastic pour fixer des pièces de marbre, des plaques de verre, etc., sur la table à polir mécanique. Isidor Ramboux, à Hainaut, Belgique. — (Br. allemand 116607, du 24 novembre 1899.)

On obtient ce mastic en incorporant de l'émeri, de l'argile, du sable ordinaire et de la cendre fine au mastic de plâtre ordinaire.

Procédé de préparation d'une masse à modeler. Hugo Elmquist, à Florence. — (Br. allemand 116769, du 12 avril 1900.)

Cette masse, qui est inodore, ne s'attache pas aux doigts et dont la surface ne durcit pas, même après une longue exposition à l'air, s'obtient en faisant fondre de la paraffine, de la résine, de la cire, de la graisse et de la vaseline avec une couleur minérale soluble dans l'huile.

Procédé pour la dénicotinisation partielle du tabac. R. Kissling et Cie, à Brême. — (Br. allemand 116941, du 9 janvier 1900.)

Le tabac traité, comme à l'ordinaire, par une faible lessive alcaline, est soumis à l'action d'un puissant courant d'air chaud et chargé d'humidité.

Procédé pour la dénicotinisation du tabac et pour l'oxydation des résines qu'il renferme. Robert Liebig, à Brême. — (Br. allemand 116939, du 7 décembre 1899.)

Le tabac, en paquets ou en feuilles isolées, est muni d'une anode de charbon et placé dans l'espace anodique d'une cellule électrolytique. Le tabac reçoit le courant positif par l'intermédiaire d'un électrolyte — acide, alcali ou solution saline. — Comme électrodes négatives, on emploie des plaques métalliques.

BREVETS PRIS A PARIS

Analysés par M. Thabuis.

PRODUITS CHIMIQUES. — ELECTROCHIMIE

Procédé de préparation des homologues de la xanthine, par Raison commerciale, Bœhringer et Sœhne, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 306984. — 9 janvier 1901. — 16 avril 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à préparer les homologues de la xanthine en chauffant l'acide urique ou les acides uriques alcoylés dans le noyau de l'alloxane avec des anhydrides organiques en présence ou non d'agents de condensation et cela sous ou sans pression.

Description. — Exemple : On prépare la 8-méthylxanthine en faisant bouillir dans un appareil à reflux 1 partie d'acide urique avec 10 parties d'anhydride acétique. La réaction est terminée en 80 heures. L'addition de 0,5 gr de pyridine accélère la réaction. Il se forme d'abord le corps $C^8H^{10}Az^4O^4$, grâce à l'ouverture de l'anneau $\begin{matrix} C - Az \\ - CAz \end{matrix}\!\!>\!CO$ et au dégagement d'acide carbonique. Ce corps est le 4-5-diacétylaminouracile qui se transforme facilement en 8-méthylxanthine. On peut isoler ce corps en chauffant 10 parties d'acide urique, 30 parties d'anhydride acétique jusqu'à ce que le produit de la réaction, difficilement soluble, ne réduise plus la solution d'argent ammoniacale. On traite par trente fois son volume d'eau la poudre qui se précipite. On filtre pour séparer la 8-méthylxanthine, et on concentre la liqueur filtrée qui donne la diacétylaminouracile.

Perfectionnements aux appareils et aux procédés pour la production des alcalis caustiques du chlore et de l'hydrogène à l'aide de l'électrolyse, par Parietti, à Bosco, Valtravaglia, (Lombardie). — (Br. 307026. — 10 janvier 1901. — 17 avril 1901.)

Objet du brevet. — Appareil dans lequel le mercure sert de diaphragme caractérisé par deux récipients disposés parallèlement sur des angles différents par rapport à l'horizontale communiquant entre eux par des conduits dans l'un desquels est inséré un appareil élévatoire pour produire la circulation continue du mercure à travers l'appareil qui y est maintenu en une couche mince.

Procédé de production des peroxydes, par Wolfenstein, rep. par Chassevent. — (Br. 307047. — 11 janvier 1901. — 18 avril 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à ajouter à la solution du sel dont on peut faire le peroxyde de l'eau oxygénée, puis de l'oxyde de sodium, cela a pour but d'empêcher la précipitation d'hydroxyde du métal qui doit être transformé en peroxyde.

Description. — Dissoudre 100 grammes de sulfate de zinc dans 400 grammes d'eau, ajouter la dose nécessaire d'eau oxygénée, 500 grammes à 3 $^0/_0$ avec une quantité de 500 centimètres cubes de lessive de soude à 40° Bé.

Nouveau procédé pour la préparation du phosphore, par Kraus, rep. par Best. — (Br. 307133. — 15 janvier 1901. — 20 avril 1901)

Objet du brevet. — Procédé consistant à décomposer un phosphure par un sulfure, par exemple, le phosphure de fer obtenu au moyen des phosphates naturels, par le bisulfure de fer.

Procédé de fabrication des acides orthoxycarboniques, par Société Chemische Fabrik vormals Schering. — (Br. 307186. — 17 janvier 1901. — 22 avril 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter par l'acide carbonique un mélange de sel alcalin, de phénol et de bisulfite à 10 $^0/_0$ de ce dernier.

Description. — On mélange une solution aqueuse concentrée de 9,4 kil. de sulfite de sodium cristallisé, en agitant, avec 94 kilogrammes de phénol, et on évapore dans le vide à siccité, puis on fait passer CO^2. On peut employer l'acide benzosulfonique au lieu de prendre du phénol et du sulfite.

Perfectionnement dans la fabrication du celluloïd, par Goldschmith et The British Xylonite C° Limited, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 307242. — 19 janvier 1901. — 24 avril 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à remplacer le camphre par des dérivés éthérés de la glycérine tels que l'acétochlorhydrine, mono et di.

Description. — Exemple : 100 parties de cellulose soluble, 50 parties de dissolvant convenablement dissous dans l'alcool, ou bien 100 parties de nitrocellulose, 50 parties de dissolvant et 5 parties de camphre.

Procédé pour la production de dérivés diphényliques, par Ullmann. — (Br. 307467. — 25 janvier 1901. — 1er mars 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à décomposer à froid un diazo par le chlorure de cuivre en solution chlorhydrique.

Description. — Exemple : 14 parties d'o-nitraniline sont diazotées avec 7 parties de nitrite de sodium et 60 parties d'acide chlorhydrique (D = 1,17). On ajoute à la solution du diazo bien dilué et à la température de 0° une solution refroidie de 12 parties de chlorure de cuivre dans 40 parties d'acide chlorhydrique concentré. Le produit de la réaction fond à 224°, c'est l'o-o-diphényle de Tauber.

Procédé de production de l'acide sulfurique anhydre d'après le procédé de contact, par Compagnie parisienne de couleurs d'aniline, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 307624. — 29 janvier 1901. — 4 mai 1901.)

Objet du brevet. — Procédé pour obtenir l'acide sulfurique anhydre par contact en partant d'un mélange qui contient de l'acide sulfureux et de l'oxygène consistant à faire passer ce mélange à travers la première partie de la chambre ou des chambres de contact à une température sensiblement au-dessous de la température favorable à l'équilibre de la production de l'acide sulfurique anhydre et à faire passer ensuite les gaz à travers la seconde partie de la chambre ou des chambres de contact à une température plus basse et favorable au rendement proportionnel en anhydride sulfurique comparé à l'acide sulfureux, de sorte qu'on puisse faire passer les gaz avec une vitesse accélérée à travers la chambre ou les chambres de contact, c'est-à-dire à convertir une quantité de gaz plus grande qu'il a été possible jusqu'ici avec un bon rendement à une même température et avec une quantité de contact égales.

Procédé de fabrication de graphite, par Société dite International Acheson Graphite C°, rep. par Fayollet. — (Br. 307625. — 30 janvier 1901. — 4 mai 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à chauffer dans un four électrique du charbon amorphe en morceaux placés dans un lit de poussier avec un métal, ou des corps susceptibles de former un carbure tels que l'oxyde de fer, à une température suffisante pour volatiliser la susdite substance et transformer le charbon en graphite.

Nouvelle méthode d'oxydation d'amines aromatiques en vue d'obtenir des dérivés amydohydroxylés, par Vidal, rep. par Fayollet. — (Br. 307631. — 39 janvier 1901. — 4 mai 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à oxyder en solution dans l'acide sulfurique concentré les amines dans lesquelles la position para est libre, par le bichromate de potassium, les chlorates, perchlorates, persulfates, etc.

Description. — *Exemple :* Faire un mélange pâteux d'acide sulfurique et d'acide sulfurique (2 parties de sulfate d'aniline pour 3 parties d'acide sulfurique à 66° Bé). Dans ce mélange, on projette en agitant, du bichromate de potassium finement pulvérisé jusqu'à coloration bleu intense. La masse s'échauffe et le mélange devient fluide, et le p-amidophénol formé cristallise. On peut, au lieu d'oxydants, avoir recours à l'électrolyse d'un mélange de sulfate d'aniline et d'acide sulfurique,

Perfectionnement dans la fabrication de l'amidon, en général, des matières amylacées, par Leconte et la Société Electrosucrière. — (Br. 307688. — 31 janvier 1901. — 6 mai 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter le riz, par exemple, par des solutions de soude de plus en plus étendues, d'abord à 5/1000, puis à 2/1000, puis à 1/1000. Laver, moudre et diluer dans l'eau jusqu'à 4 et 6° Bé. Ajouter de la soude caustique ou du carbonate sodique, de manière à avoir une alcalinité de 1 gramme environ, enfin soumettre à l'électrolyse.

Perfectionnement dans la préparation des bioxydes alcalino-terreux, par Jaubert, rep. par de Mestral. — (Br. 307730. — 1er février 1901. — 7 mai 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à décomposer le sulfure alcalino-terreux par du bioxyde de sodium hydraté.

Description. — *Exemple :* Mélanger une solution de 84 à 85 kilogrammes de sulfure de baryum avec une solution de bioxyde de sodium du commerce, dissous tous les deux dans 100 litres d'eau.

Procédé de fabrication d'une masse de celluloïd incombustible, par Bachrach, à Baltimore, Etats-Unis d'Amérique. — (Br. 307743. — 2 février. — 8 mai 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à additionner le celluloïd de sulfate ou de phosphate de chaux.

Description. — *Exemple :* A 10 grammes de pyroxyline, 5 grammes de camphre, on ajoute 10 parties au plus de carbonate de chaux et assez d'acide sulfurique pour former du sulfate de chaux.

Procédé perfectionné pour la préparation d'amides alcalins, par Justice, rep. par Mennons. — (Br. 307784. — 4 février. — 10 mai 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à faire passer sous pression du gaz ammoniac divisé au moyen d'un tamis sur du sodium fondu dans un creuset.

Description. — Le gaz ammoniac arrive dans le fond du creuset au moyen d'un tube et traverse le tamis et le métal est complètement absorbé. Les meilleures conditions sont de faire agir 6 kilogrammes de sodium et 1 kilogramme de gaz ammoniac par heure.

Nouveau colloïde et son procédé d'obtention, par Bernardon, rep. par Chassevent. — (Br. 307918. — 1er février. — 13 mai 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à soumettre la cellulose nitrée insoluble mélangée à l'éther à une température inférieure à celle de la congélation de l'alcool à 95 °/0 au moyen d'air liquide. La nitrocellulose insoluble se prend alors en une sorte de gélatine.

Procédé pour rendre le plomb plus inattaquable par les acides et autres réactifs chimiques, par Société W. Legendecker et Cie, rep. par Assi et Genès. — (Br. 307989. — 9 février. — 15 mai 1901.)

Objet du brevet. — Addition au plomb d'une quantité variable de cuivre en même temps que d'une petite quantité d'antimoine.

Procédé pour obtenir la saponine des marrons d'Inde, par Weil, rep. par Delom. — (Br. 308002. — 11 février. — 17 mai 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à épuiser les marrons secs et pulvérisés par de l'alcool à 93-96° bouillant. Distiller partiellement, laisser refroidir, recueillir le dépôt, le traiter par l'alcool bouillant,

ajouter de l'hydroxyde de plomb ; faire bouillir et distiller, de manière à avoir une solution contenant la saponine qu'on précipite par l'éther.

Procédé pour réduire les mélanges de gaz ammoniacaux en cyanures, par Besemfelder, rep. par Duvinage. — (Br. 308032. — 11 février. — 17 mai 1902.)

Objet du brevet. — Procédé consistant essentiellement dans la dessiccation complète des gaz ammoniacaux avant leur introduction sur des matières carburées incandescentes, dans le but d'éviter des pertes de matières et de cyanogène.

Procédé pour la conservation des diamines aromatiques en solution, par Monnet, rep. par Rabilloud. — (Br. 308090. — 9 février 1901. — 18 mai 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à additionner de 1 à 1,5 $^0/_{00}$ du poids de la solution d'un corps réducteur comme sulfite, hydrosulfite, acide sulfureux, ou bien on peut introduire dans des siphons à eau gazeuse une solution sulfitée ou non très récente de diamine. On charge d'acide carbonique comme pour l'eau gazeuse. Cette solution se conserve indéfiniment.

Production dans des appareils en fer, de l'acide sulfurique exempt de fer, par Badische Anilin und Soda Fabrik, rep. par Blétry. — (Br. 308109. — 13 février. — 18 mai 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à faire absorber de l'anhydride sulfurique purifié au besoin de toutes ses impuretés de fer par l'acide fumant, dont la teneur en anhydride libre excède 27 $^0/_0$; l'absorption ayant lieu, soit par conversion, soit par irrigation ou de tout autre façon. On dilue l'acide préparé ainsi en évitant le contact du fer pour préparer de l'acide fumant ou de l'acide ordinaire.

Procédé de fabrication d'un nitrodérivé du carbazol au moyen du nitrosocarbazol, par Wath, rep. par Brandon. — (Br. 308198. — 14 février. — 20 mai 1901.)

Objet du brevet. — Traitement du nitrosocarbazol par de l'acide nitrique en présence d'un dissolvant neutre.

Description. — Exemple : Procédé consistant à additionner 100 kilogrammes de nitrosocarbazol dissous dans 1 000 kilogrammes de benzène, de 100 kilogrammes d'acide nitrique à 1,36, en chauffant lentement jusqu'à disparition du nitrosocarbazol, ce qui se reconnaît à ce que, par addition d'acide sulfurique concentré, il ne se sépare plus de produit d'oxydation vert du carbazol. On filtre à chaud ou à froid la masse et on lave à l'eau.

Procédé pour la fabrication du cyanamide et de ses dérivés, par Raison commerciale Deutsche Gold und Silber Scheide Anstalt, vormals Rössler, rep. par Armengaud aîné.— (Br. 308170. — 15 février. — 21 mai 1901.)

Objet du brevet. — Procédé basé sur ce fait que le charbon à 400° déplace l'hydrogène de l'amide en donnant du cyanamide, tandis qu'à 880° on obtient des cyanures.

Description. — On fait donc passer un courant de gaz ammoniac sur un mélange de charbon et de métal alcalin fondu, chauffé à 400° C. Ou bien on fait l'amide alcalin que l'on chauffe avec du charbon à 400°.

Procédé de préparation des cyanures, par Raison commerciale Deutsche Gold und Silber Scheide Anstalt vormals Rössler, rep. par Armengaud aîné. — (Br. 308191. — 16 février. — 21 mai 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à opérer dans les mêmes conditions que dans le brevet 308170 (voir brevet précédent), mais en chauffant de 400 à 600°.

Procédé de préparation d'une composition similaire au celluloïd, par Zühl, rep. par Marillier et Robelet. — (Br. 308372. — 22 février. — 29 mai 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à dissoudre la nitrocellulose dans les acides aromatiques polybasiques, leurs anhydrides ou leurs éthers.

Description. — Exemple : On prend, par exemple, 100 kilogrammes de nitrocellulose et 50 kilogrammes d'acide phtalique.

Cert. d'add. au brevet 308732, pris par Zühl. — 15 avril. — 19 juillet 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant dans l'emploi d'autres dérivés des acides aromatiques polybasiques, tels que l'acide phtalamique et ses éthers.

Procédé pour séparer les amines des eaux ammoniacales, par Keppich, rep. par Blétry. — — (Br. 308407. — 23 février. — 30 mai 1901.)

Objet du brevet. — Procédé basé sur ce que la base forte déplace la base faible de ses combinaisons. Suivant ce principe, le procédé consiste à déplacer de l'eau ammoniacale l'ammoniaque et les amines, à les faire passer par une série de récipients d'absorption qui contiennent des quantités préalablement déterminées d'un acide qui absorbe les bases éliminées. Cependant, comme chaque récipient ne contient que les quantités d'acide nécessaires pour neutraliser une quantité déterminée de base, la base la plus forte déplace la base la plus faible.

Lessive de bouillissage propre à la fabrication de la cellulose à l'aide de la sparte, du bois, de la paille, etc., par Stracht, rep. par Thirion. — (Br. 308446. — 25 février. — 30 mai 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à préparer une lessive contenant à la fois de la soude et du sulfite obtenue en saturant d'acide sulfureux une lessive brute de soude et à mélanger avec de la soude caustique.

Procéde de fabrication d'une hydrocellulose acétylée, par Fabrik Chemischer Praeparate von Dr Richard Sthamer. — (Br. 308506. — 26 février. — 3 juin 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à faire réagir, soit le vinaigre glacial, soit le chlorure d'acétyle sur l'hydrocellulose.

Description. — On prend 100 parties d'hydrocellulose et 350 parties de vinaigre glacial ou de chlorure acétique et quand la réaction commence à faiblir on ajoute un petit peu d'acide sulfurique concentré et l'on chauffe à 60-70° C.

Procédé pour la fabrication d'oxydes, plus spécialement d'oxydes caustiques, par Besemfelder, rep. par Duvinage. — (Br. 308531. — 27 février. — 3 juin 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à fabriquer les oxydes, plus spécialement les alcalis caustiques au moyen des sels haloïdes des métaux de ces oxydes, et caractérisé par l'application, pour cette fabrication, des mélanges gazeux décrits dans le brevet allemand 117070 et dans le brevet français 299720, à un mélange des sels respectifs additionnés de composés tels que la chaux, qui empêche la liquéfaction à haute température, ainsi que du charbon de coke ou d'autres matières carbonifères, dont la quantité n'est limitée que par les besoins de gaz de chauffage des moteurs de l'exploitation et préalablement chauffé et par l'évacuation des gaz, ce mélange étant soumis dans des générateurs de gaz d'eau au procédé de production de ce gaz et, par conséquent, alternativement à l'action de la vapeur d'eau surchauffée, respectivement dissociante et à l'action de l'air, respectivement de l'acide carbonique produit par l'action de celui-ci sur le carbone du mélange, les acides ou autres éléments gazeux s'en allant avec le gaz d'eau ou gaz d'échappement qui proviennent des réactions qui se passent par l'action de l'action de la vapeur d'eau sur le mélange de sels haloïdes et du charbon, tandis que les oxydes sont obtenus des résidus restant dans les générateurs. Les équations suivantes rendent compte des réactions.

$$2\,NaCl + H^2O = Na^2O + 2\,HCl,$$

$$C + O^2 = CO^2\,; \quad CO^2 = CO + O \text{ à haute température}$$

$$2\,NaCl + CO + O = Na^2O + COCl^2 (C + Cl^2 = 18\,800 \text{ cal.}),$$

$$COCl^2 + O = CO^2 + Cl^2 (CO + O = 68\,960 \text{ cal.}),$$

$$Na^2O + CO^2 = Na^2CO^3\,; \quad Na^2CO + H^2O = 2\,NaOH + CO + O.$$

Vernis émail résistant à la chaleur pour tous métaux, par Briclot, rep. par Armengaud aîné. — — (Br. 308543. — 27 février. — 4 juin 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à préparer un vernis émail au moyen d'un mélange d'oxyde de cuivre et de fer qu'on additionne d'huile de lin cuite et de charbon.

Description. — On prend 12 kilogrammes de cuivre jaune, 10 kilogrammes de cuivre rouge, 8 kilogrammes d'acier, dont 6 kilogrammes d'acier sec, après nettoyage pour enlever les matières grasses on dissout dans l'acide nitrique le cuivre, et dans l'acide sulfurique l'acier, puis on précipite par l'ammoniaque; on dessèche le résidu après filtration et lavage. On broie avec de l'huile de lin cuite, on ajoute 2 kilogrammes de noir léger, humecté avec de la benzine. D'autre part, on mélange intimement 20 litres de goudron de Norvège, 4 litres de benzine ; on décante. Pour préparer la couche de fond de l'émail, on prend 2 kilogrammes de noir léger. Pour la couche définitive, on prend 3 kilogrammes de noir de stéarine, 2 kilogrammes de noir d'ivoire, broyés avec de la benzine. On prend ensuite 10 litres de gomme Bombay dissoute, 4 kilogrammes de gomme Damar dissoute, 10 kilogrammes de bitume de Judée raffiné dissous, 5 kilogrammes de brai de goudron de Norvège en solution, 4 kilogrammes de succin jaune, 26 litres d'huile de lin cuite à très haute température avec la composition métallique et 10 litres de pétrole. On met tous ces mélanges dans un matras et l'on chauffe à 200° C. pendant 1 heure ; on retire et filtre plusieurs fois sur de la flanelle. On laisse reposer huit jours et l'on a l'émail prêt à être employé. On l'étend au pinceau et on fait chauffer pendant 2 heures à 150° C.

Perfectionnement dans la préparation de l'oxygène gazeux et des oxydants en général, par Jaubert, rep. par de Mestral. — (Br. 308630. — 1er mars. — 5 juin 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant dans l'emploi d'un mélange de chlorure de chaux et de bioxyde de sodium mis en comprimés dits « Oxylithes ».

Description. — On mélange 200 kilogrammes de chlorure de chaux bien sec à 35,5 % de chlore actif avec 78 kilogrammes de bioxyde de sodium.

Fabrication d'agglomérés de carbure de calcium, par Compagnie universelle d'acétylène, rep. par de Mestral. — (Br. 308791. — 7 mars. — 11 juin 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à broyer du carbure sous du pétrole, à l'égoutter et à le mélanger avec 5 à 15 % de goudron ordinaire ou d'un mélange de brai et d'huile grasse et à faire des agglomérés.

Procédé de fabrication des ferrocyanures reposant sur l'action, sous l'influence de la chaleur d'un mélange d'acétylène et de gaz ammoniac sur de l'oxyde de fer mélangé à un oxyde hydraté ou carbonaté, par Société dite Usines du Castelet (Société Hydroélectrique des Pyrénées), à Toulouse et Leriche, à Castelet (Ariège).— (Br. 308808. — 7 mars. — 11 juin 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à faire passer un courant de gaz ammoniac et d'acétylène sur un mélange intime chauffé au rouge naissant d'oxyde de fer et d'hydrate ou de carbonate de potassium.

Le Propriétaire-Gérant : Dr G. QUESNEVILLE.

SAINT-AMAND (CHER). — IMPRIMERIE SCIENTIFIQUE ET LITTÉRAIRE, BUSSIÈRE.

BREVETS PRIS A BERLIN, LONDRES, ETC.

Analysés par MM. Bach et Jandrier

CELLULOSE. — PAPETERIE

Procédé pour apprêter le papier. Dr Casimir Wurster, à Londres. — (Br. allemand 127971, du 21 août 1900.)

Pour décomposer les savons résineux ou gras employés pour apprêter le papier, l'inventeur se sert de bisulfates.

Procédé pour obtenir du papier exempt de métal. Dr Ernst Laudenheimer, à Darmstadt. — (Br. allemand 128074, du 3 mars 1901.)

Le procédé consiste à traiter la pâte de papier par des peroxydes ou des persulfates en solution acide. Tous les métaux entrent en solution et peuvent être éliminés par lavage.

Procédé pour la production de papiers ou cartons métalliques. Friedrich Haenle, à Munich. — (Br. allemand 127972, du 16 septembre 1900.)

La pâte à papier est additionnée de couleurs de bronze.

Procédé pour la production de papiers argentés. Ehregott Schrœder et Emil-Georg Prillwitz, à Berlin. — (Br. allemand 128075, du 19 février 1901.)

Sur une surface plane et polie, on produit un dépôt d'argent en traitant de l'oxyde d'argent ammoniacal par une essence réductrice (essence de cajeput ou autre). Les pellicules d'argent ainsi obtenues sont ensuite transportées et fixées sur des feuilles de papier.

Fabrication de fils, etc., au moyen de la cellulose. Max Fremery et J. Urban, à Obertruch. — (Br. américain 691257. — 20 juin 1899. — 14 janvier 1902.)

Les fils obtenus avec des solutions de cellulose sont, dès leur formation, enroulés sur des bobines et soumis à une température ne dépassant pas 40° C. Les fils conservent ainsi leur tension naturelle.

Procédé pour recouvrir les étoffes d'une couche métallique. J. A. Dalx, à Washington, D. C. — (Br. américain 694446. — 30 août 1900. — 11 mars 1902.)

Une étoffe fabriquée, par exemple, au moyen de fulmi-coton est saturée d'une substance adhésive tenant en suspension un métal très divisé, on dessèche et dépose par électrolyse une couche métallique sur la fibre.

Procédé d'obtention de fils au moyen de solutions de cellulose. E. Bronnert, M. Framery et J. Urban, à Aix-la-Chapelle. — (Br. américain 698254. — 22 avril 1901. — 22 avril 1902.)

La solution de cellulose est comprimée dans une solution d'acide sulfurique renfermant de 30 à 65 °/₀ d'acide.

Procédé pour rendre le bois incombustible. K. Rücker, à Zensdorf. — (Br. américain 691812. — 25 juin 1900. — 28 janvier 1902.)

Ce procédé consiste à injecter, ou à faire pénétrer dans les pores du bois ou du papier à traiter et cela par un moyen quelconque, une solution chauffée à 60° C. et renfermant de l'acide borique et un sulfate double d'ammonium et de magnésium de la formule : $(AzH^4)^2SO^4MgSO^46H^2O + H^2O$.

Obtention de laques au moyen de la cellulose. Fabrik Chemischer Praeparate, à Hambourg. — (Br. américain 692775. — 30 juillet 1901. — 4 février 1902.)

Ces laques sont obtenues en ajoutant une matière colorante convenable à une solution d'un dérivé acétylé de l'hydrocellulose et séparant la pâte colorée par une addition de sel. Ces laques, une fois sèches, sont absolument insolubles dans l'eau et appliquées en couches minces sont transparentes.

Procédé de préparation d'acétylcellulose. Fabrik Chemischer Praeparate, à Hambourg. — — (Br. américain 692497. — 12 décembre 1901. — 4 février 1902.)

Sur de la cellulose on fait réagir, à une température convenable, de l'acide acétique glacial et du chlorure d'acétyle, le produit de la réaction est additionné d'acide sulfurique, puis chauffé à 60-70° C., jusqu'à liquéfaction, on précipite ensuite par l'eau le dérivé acétylé de l'hydrocellulose.

ALCOOL. — PRODUITS DE FERMENTATION. — FERMENTS

Procédé pour obtenir un mélange d'acide lactique et d'acides volatils de la série grasse et emploi de ce mélange dans le procédé du brevet 127355. Verein der Spiritus-Fabrikanten in Deutschland. — (Br. allemand 127810, du juin 1900. Addition au brevet 127355, du 16 février 1900.)

Ce mélange s'obtient en abandonnant à l'acidification spontanée le liquide de culture et chauffant ensuite pour détruire les champignons.

On peut extraire de ce liquide le mélange d'acides au moyen d'éther et l'employer à l'état concentré.

Traitement des mélasses et des jus sucrés en vue de la fabrication de levure pressée. F. R. Bramsch, à Teplitz. — (Br. anglais 8305, du 4 mai 1900.)

Les mélasses ou les jus sucrés sont traités par du lignite pulvérisé, chauffés et filtrés après refroidissement dans des filtres-presses. Les liquides filtrés sont de nouveau refroidis et additionnés

d'un extrait obtenu en traitant des matières azotées sous pression par l'acide sulfurique ou chlorhydrique, neutralisant par la soude et ajoutant du noir animal.

Production de levure pressée et d'alcool au moyen de mélasses sans addition de céréales. F. R. Bramsch, à Teplitz. — (Br. anglais 8306, du 4 mai 1900.)

Les mélasses sont neutralisées par un acide et filtrées sur du noir animal dans des filtres-presses. Ainsi purifiées, elles sont traitées par un extrait azoté spécial et soumises à la fermentation. L'extrait azoté s'obtient en chauffant une matière riche en azote (farine de lin) avec un acide minéral pendant 3 heures à la pression ordinaire et ensuite pendant 2 heures sous pression, neutralisant le produit par la chaux ou la soude et filtrant à chaud d'abord dans un filtre-presse et ensuite sur du noir animal ou du lignite pulvérisé.

Solubilisation des matières amylacées en vue de leur emploi en brasserie ou en distillerie. Société anonyme Alliance industrielle, à Bruxelles. — (Br. anglais 8514, du 8 mai 1900.)

Les produits amylacés sont malaxés dans l'eau additionnée de chlorure d'aluminium et le mélange est chauffé. Le chlorure d'aluminium peut ensuite être éliminé par l'addition de silicate de soude.

PRODUITS ALIMENTAIRES

Procédé pour produire du beurre. Charles-Mans. Taylor Junior, à The Gladstone, Philadelphie, Etats-Unis. — (Br. allemand 127692, du 15 décembre 1900.)

Le procédé consiste à étendre de la crême en couches sur du papier buvard. Celui-ci absorbe l'eau et les solutions salines et le beurre reste à la surface.

Procédé pour produire des conserves de viande. Wilhelm Manasse, à Berlin. — (Br. allemand 128121, du 17 octobre 1900.)

La viande préparée est immergée dans une solution étendue d'acide chlorhydrique et introduite ensuite dans une solution clarifiée de gélatine contenant une quantité de bicarbonate de soude exactement nécessaire pour neutraliser l'acide chlorhydrique adhérent à la viande. Le tout est ensuite stérilisé comme à l'ordinaire.

Procédé pour rendre le lait plus facile à digérer. Farbwerke vorm., Meister, Lucius et Brüning, à Hœchst. — (Br. anglais 12231, du 6 juillet 1900.)

Le lait est traité par un extrait de ferment et le coagulum est divisé par des moyens mécaniques.

Solution de caséine. W. A. Hall, à Bellows Falls. — (Br. américain 695927. — 27 juillet 1901. — 25 mars 1902.)

Cette solution est obtenue en dissolvant de la caséine précipitée par l'acide chlorhydrique dans une solution aqueuse de triphosphate (sic) de sodium.

Méthode de préservation des œufs. J. de Kylander, à Norrköping, Suède. — (Br. américain 696495. — 20 septembre 1901. — 2 avril 1902.)

Les œufs sont placés dans une atmosphère saturée de vapeurs alcooliques chargées d'acide salicylique, puis recouverts d'une couche de silicate de potasse préalablement porté à une température de 80° C.

SUCRE

Procédé de traitement des jus sucrés. J. H. Layollay et G. E. Bourgoin, à Paris. — (Br. américain 693408. — 19 mai 1900. — 18 février 1902.)

Ce procédé consiste à faire passer un courant électrique dans les jus à purifier tenant en suspension un manganèse alcalinoterreux et du fluorure de calcium, puis ensuite ajoutant à la masse un carbonate alcalinoterreux.

Procédé de purification du sucre et de ses solutions. Claus, A. Spreckels et Ch. A. Kern, à New-York. — (Br. américain 698150. — 14 novembre 1901. — 22 avril 1902.)

Ce procédé consiste à traiter le sucre par un dérivé sulfooléagineux d'une substance résineuse qui entraîne les impuretés.

CORPS GRAS. — SAVONS. — HUILES MINÉRALES

Procédé pour la purification de corps gras d'origine animale et végétale. Emilien Rocca, à Marseille. — (Br. allemand 127492, du 1er mars 1900.)

Les corps gras contenus dans une série de récipients sont traités méthodiquement par la vapeur d'eau qui, en traversant l'appareil, se trouve au contact de matières de plus en plus souillées d'impuretés.

Fabrication de savons solubles dans l'eau de mer. J. Battaire et A. Cottard, à Paris. — (Br. anglais 8090, du 1er mai 1900.)

A une lessive chaude de soude caustique, on ajoute de l'huile de noix de coco ou de l'huile de palmier. Après avoir bien remué le mélange, on continue de chauffer et on ajoute de la résine en poudre. On laisse couler le tout dans des moules et on mélange avec une décoction de Fucus crispus. On peut aussi faire chauffer un mélange d'huile de noix de coco et d'huile de palmier à trois reprises successives avec de la soude caustique en soutirant chaque fois la lessive obtenue, la traitant au moment voulu par du sel, de la résine et de l'eau et additionnant finalement la pâte d'une décoction de Fucus crispus.

CIRES. — RÉSINES. — VERNIS. — CELLULOIDE

Procédé pour l'obtention de succédanés de résines dures au moyen de colophane. Dr Eugène Schaal et Dr Max Schaal, à Feuerbach, près Stuttgart. — (Br. allemand 128304, du 4 mars 1900.)

La colophane étendue en couches minces est traitée à chaud par l'oxygène.

Procédé pour la production de masses analogues au celluloïde. Dr Zühl und Eisemann, à Berlin. — (Br. allemand 128119, du 10 mars 1901.)

Le camphre employé dans la production du celluloïde est remplacé par l'éther de l'acide oxanilique.

Procédé pour la production de masses analogues au celluloïde. Dr Zühl et Eisemann, à Berlin. — (Br. allemand 128120, du 21 mars 1901.)

Le camphre employé dans la fabrication du celluloïde est remplacé en partie ou entièrement par le phosphate triphénylique, le phosphate tricrésylique ou le phosphate trinaphtylique.

Procédé pour la production de mosaïque de linoléum, avec emploi d'une masse spéciale pour cimenter le linoléum. Karl Klic, à Vienne et Dr Oscar Poppe, à Nixdorf. — (Br. allemand 127830, du 14 juillet 1900.)

Les pièces de linoléum convenablement découpées sont cimentées au moyen d'une masse obtenue en traitant le ciment à linoléum par des dissolvants volatils (alcool, essence de térébenthine, benzine, etc.), de manière à avoir une émulsion.

Production de vernis et de corps analogues aux résines et aux baumes. A. Kronstein, à Karlsruhe. — (Br. anglais 17378, du 1er octobre 1900.)

Ce procédé consiste à chauffer des huiles ou autres matières organiques en vase clos et à l'abri de l'air à une température située au-dessus de leur température de décomposition. Le procédé s'applique aux huiles siccatives, aux huiles de bois, aux huiles de poisson, à l'huile de camphre, à l'eugénol, à l'isoeugénol, au safrol, à l'isosafrol, etc , etc.

Succédané de vernis ou de laque. Sherrin. — (Privilège russe 5323, du 31 mai 1901.)

On chauffe de l'huile de lin à 315°, on y incorpore peu à peu de la résine de Dammar ou de Kauri en poudre, un réactif (sel de manganèse) et de la colophane chauffé à 203°, on laisse refroidir le tout à 38° environ, on étend de pétrole et décante après repos.

Succédané de vernis. Hans Trofel, à Copenhague. — (Br. danois 4002, du 26 novembre 1900.)

100 parties de caséine sont traitées par 10 à 25 parties d'une solution de savon et 20 à 50 parties de chaux éteinte. La masse est bien mélangée et additionnée de 25 à 40 parties d'essence de térébenthine, et le tout est finalement étendu d'eau jusqu'à consistance de vernis.

Production d'une cire à cacheter insoluble dans l'alcool méthylique et dans l'alcool éthylique. Ellram. — (Privilège russe 5321, du 31 mai 1901.)

A la place de résine, on emploie des résinates alcalinoterreux ou métalliques insolubles dans l'alcool.

Production d'un succédané de linoléum. Ammundsen, Petersen et Rasmussen, à Copenhague. — (Br. suédois 13339, du 29 mai 1900.)

On fait fondre de la résine avec une huile végétale, et au mélange encore chaud, on ajoute du caoutchouc contenant de la chaux en excès jusqu'à ce que la masse devienne homogène. L'huile de résine est ainsi saponifiée. La masse est finalement mélangée avec de la farine de liège et moulée.

Production de celluloïde et de masses analogues. J. N. Goldsmith et British Xylonite Co, à Bruthan, Suffolk, Angleterre. — (Br. anglais 13131 du 20 juillet 1900.)

Le camphre est remplacé en partie ou entièrement par l'acétochlorhydrine obtenue en faisant passer un courant de gaz chlorhydrique dans un mélange de glycérine et d'acide acétique.

Nouvelle colle à base de caséine. W. A. Hall, à Bellow Falls. — (Br. américain 695926. — 11 avril 1901. — 25 mars 1902.)

Cette colle est constituée par un mélange de caséine, d'oxyde de zinc et d'ammoniaque.

ESSENCES. — PARFUMS

Procédé pour la production de pseudoionone. Dr Georges Kayser, à Charlottenburg. — (Br. allemand 127661, du 14 mars 1900.)

On évite la formation de produits accessoires lors de la condensation du citral avec l'acétone en opérant en l'absence d'eau. Comme agents de condensation, il convient d'employer, dans ces conditions, les peroxydes de métaux alcalins ou les oxydes et les peroxydes de métaux alcalino-terreux. La réaction est très facile à régler. Avec le peroxyde de sodium la condensation se fait à froid. Dès que l'odeur du citral a disparu, on interrompt l'opération. Les rendements en pseudoionone sont plus considérables que ceux que l'on obtient par les procédés usuels.

Procédé pour séparer l'ionone et l'ianthone. Haarmann et Reimer, à Holzminden. — (Br. allemand 127831, du 12 juin 1900.)

Dans les brevets 72840 et 73089, on a décrit des procédés pour la purification de l'irone et de l'ionone, procédés consistant à transformer ces cétones au moyen de phénylhydrazine en dérivés que les acides dédoublent de nouveau en leurs composants. L'ianthone, malgré son caractère cétonique, ne donne point de produits de condensation avec la phénylhydrazine ou avec les ammoniaques substituées. C'est ce qui permet de séparer l'ianthone d'avec l'ionone qui se forme en même temps que cette cétone lorsqu'on condense le citral avec l'oxyde de mésithyle et qu'on opère l'inversion du produit obtenu.

Procédé pour la production d'alcools cycliques monovalents. Farbwerke vorm, Meister Lucius et Brüning, à Hœchst/s/M.

Les glycols cis-terpéniques chauffés avec les acides étendus ou même seuls perdent 1 molécule d'eau

et se transforment en alcools cycliques monovalents (terpènecarbinols) répondant à la formule générale ci-contre :

$$\begin{array}{l} \quad\; \vee \\ \quad\; C \\ > C - \bigcirc - C.\,CH^2.\,OH \\ > C - \bigcirc - CH \\ \quad\; C \\ \quad\; \wedge \end{array}$$

Les glycols trans-terpéniques restent inaltérés dans les mêmes conditions. Les terpènecarbinols non saturés ainsi obtenus se transforment par réduction au moyen de sodium en solution alcoolique bouillante en terpènecarbinols saturés du type :

$$\begin{array}{l} \quad\; \vee \\ \quad\; C \\ > C - \bigcirc - CH.\,CH^2.\,OH \\ > C - \bigcirc - CH^2 \\ \quad\; C \\ \quad\; \wedge \end{array}$$

C'est ainsi que le glycol cis-camphylique fournit le glycol non saturé ayant la formule ci-contre :

$$\begin{array}{l} CH \\ H^2C - \quad - C.\,CH^2.\,OH \\ H^3C.\,C.\,CH^3 \\ H^2C - \quad - CH \\ C \\ CH^3 \end{array}$$

Traité par le sodium en solution alcoolique, celui-ci fournit le camphylcarbinol saturé correspondant.

Les terpènecarbinols sont des corps huileux, incolores, incristallisables, volatils avec la vapeur d'eau. A l'état pur, ils possèdent une odeur très agréable. Ils peuvent être transformés par oxydation dans les aldéhydes terpéniques correspondants.

COMBUSTIBLES. — ÉCLAIRAGE. — GAZ. — ALLUMETTES

Production d'alcool à brûler solide. L. Denayrouze, à Neuilly-sur-Seine. — (Br. anglais 17687, du 5 octobre 1900.)

Le produit peut être employé soit pour l'éclairage, soit pour le chauffage. Dans le premier cas, on le prépare en faisant dissoudre de la nitrocellulose dans un mélange d'alcool et d'éther, ou laissant couler du collodion dans de l'alcool. Dans le second cas, on mélange de l'alcool, du savon, de la nitrocellulose et on y incorpore du charbon en poudre, de la sciure de bois, etc.

Combustible liquide préparé au moyen de goudron acide non régénéré et de résidus calcaires qui s'obtiennent lors de la distillation des huiles minérales. Kolokolnikow. — (Privilège russe 5269, du 30 mai 1901.)

Le goudron acide (résultant du traitement des huiles minérales par l'acide sulfurique) est chauffé à la vapeur et additionné de résidus calcaires jusqu'à neutralisation. On décante le combustible liquide après dépôt.

Procédé de production de fils pour corps à incandescence au moyen d'oxydes fondus ou ramollis. R. A. Nielsen, à Copenhague. — (Br. allemand 127596, du 30 janvier 1900.)

Les oxydes de zirconium, de molybdène, de thorium, de tungstène, d'urane, de titane, de vanadium, de niobium, de tantale sont fondus à l'arc électrique et tirés en fils. Pour augmenter le pouvoir d'émission des corps à incandescence, on les recouvre d'oxydes pulvérulents.

Traitement du carbure de calcium en vue de le protéger contre l'humidité atmosphérique et de ralentir sa décomposition. E. W. Lancaster, à Londres. — (Br. anglais 9334, du 21 mai 1900).

Le carbure de calcium est traité par un mélange de créosote et de naphte.

Traitement du gaz acétylène. A. Wolf et Cie, à Francfort s/M. — (Br. anglais 18181, du 12 octobre 1900.)

Le procédé consiste à faire passer l'acétylène purifié et exempt d'air dans un hydrocarbure volatil — éther de pétrole, gazoline, benzine — ou dans un éther, tels que l'éther acétique, l'éther éthylique, etc. L'acétylène étendu ainsi obtenu est employé pour l'éclairage au moyen de manchons à incandescence.

Obtention de gaz à air avec pouvoirs éclairant et calorifique constants. C. Pieper. — (Privilège russe 5385, du 26 juin 1901.)

Comme agent de carburation, on emploie de la benzine additionnée d'une certaine quantité (9 % environ) d'hydrocarbures légers dont aucun ne doit bouillir au-dessus de 100°. La différence entre les points d'ébullition des différents produits employés ne doit pas dépasser 50°.

Production de gaz au moyen de balayures et autres détritus. E. J. Duff, à Liverpool. — (Br. anglais 10267, du 5 juin 1900.)

Les détritus organiques sont additionnés de houille, de coke ou d'huile et soumis à la distillation sèche.

Composition hydrocarburée. B. CLAWSON, à Oakland Cal. — (Br. américain 692627. — 4 novembre 1901. — 4 février 1902.)

Asphalte, 100 ; roches bitumineuses, 300 ; uintahite ou gilsonite, 100 ; sable, 50 et litharge, 5.

Allumettes sans tête. O. BERGSÖE, à Copenhague. — (Br. danois 4113, du 25 octobre 1900.)

Après avoir été imprégnées comme à l'ordinaire les allumettes sont plongées dans une solution d'hyposulfite de plomb. Ce sel n'est pas hygroscopique et rend le bois facilement inflammable.

Substance pour imprégner les allumettes sans tête. W. C. E. SIEVERTSEN, à Frederiksberg. — (Br. danois 4366, du 20 mars 1901.)

L'inventeur s'est proposé de trouver, pour imprégner les allumettes, une substance soluble dans l'eau, mais qui devient insoluble lorsqu'on évapore la solution et que l'on chauffe légèrement le résidu. Le chlorate cupritétrammoniacal répond à ces conditions. Il se dissout en bleu dans l'eau, perd à chaud 2 molécules d'ammoniaque et se transforme en chlorate cupridiammoniacal vert et insoluble.

$$Cu\left\langle\begin{matrix}AzH^3.\ AzH^3\\ AzH^3.\ AzH^3\end{matrix}\right\rangle(ClO^3)^2 = Cu\left\langle\begin{matrix}AzH^3\\ AzH^3\end{matrix}\right\rangle(ClO^3)^2 + 2\,AzH^3.$$

Allumettes de bois de sapin. A. G. HAHRE, à Oster-Lunner, Norvège. — (Br. danois 4611, du 11 mai 1900.)

Le bois de sapin est traité pendant 15 minutes par une solution étendue (0,5 %) de verre liquide ou d'alcali caustique. Ce traitement a pour but de parer à l'inconvénient qui résulte de la présence de résine dans le bois

En ajoutant à la solution une petite quantité de phosphate acide ou de sulfate d'ammoniaque, on évite l'ignition du bois.

Masse de bois pour allumettes. « PROGRESS », à Christiania. — (Br. danois 4393, du 24 avril 1901.)

La masse de bois comprimée est plongée d'abord dans une solution de 5 grammes d'alun et de 5 grammes de sulfate de soude dans 100 centimètres cubes d'eau et, ensuite, dans un bain contenant 5 grammes de chlorate de potasse, 5 grammes de salpêtre et 5 grammes de carbonate d'ammoniaque dans 100 centimètres cubes d'eau. Après passage dans une solution à 3 % de gélatine, les allumettes sont de nouveau plongées dans le bain n° 2 et séchées finalement à 110°.

CUIRS. — PEAUX. — GÉLATINE. — ALBUMINE

Procédé pour la production de feuilles de gélatine insolubles. ERSTE OFFENBACHER GELATINE-FABRIK, KOCH UND LIEBMANN, à Offenbach s/M. — (Br. allemand 128035, du 5 avril 1900.)

Sur des plaques de verre nettoyées au moyen de soude, de cendre de bois et de talc, on produit un enduit de caoutchouc en solution benzénique, sur cet enduit on applique une couche de gélatine et après dessiccation, on immerge le tout dans une solution d'acétate d'alumine. Après une nouvelle dessiccation, on enlève les plaques de gélatine formées.

Procédé pour l'obtention d'albumine décolorée. Dr Wilhelm HOLTSCHMIDT, à Bonn-s/R. — (Br. allemand 128124, du 7 février 1900.)

Les matières premières contenant l'albumine (farine de poisson, farine de sang, etc.), sont amollies au moyen d'acides ou d'alcalis étendus à la température ordinaire et ensuite traitées par les agents réducteurs et oxydants à froid ou à une chaleur douce.

Procédé pour l'obtention de matières albuminoïdes pures. CHEMISCHE FABRIK E. MERCK, à Darmstadt. — (Br. allemand 128125, du 29 mai 1901.)

Les matières premières, par exemple, les organes d'animaux, sont traités par une solution de thioxinamine, et le liquide filtré est précipité par l'alcool ou par un mélange d'alcool et d'éther.

Obtention de gélatine au moyen d'os et autres matières contenant du phosphore. THOMAS, à South Down. Cornouailles. — (Br. anglais 9611, du 24 mai 1900.)

Les matières premières sont séchées à une température ne dépassant pas 100°, pulvérisées et traitées par l'acide phosphorique aqueux. Après dépôt, on décante le liquide clair, qui contient des phosphates acides, on décompose par l'acide sulfurique et on récupère l'acide phosphorique. Le dépôt obtenu en premier est épuisé comme à l'ordinaire. Le deuxième dépôt est employé comme engrais.

Tannage des cuirs et peaux. W. T. FORBES, à Atlanta, Etats-Unis. — (Br. anglais 7850, du 27 avril 1900.)

Le liquide tannant quel qu'il soit est additionné de sel marin, de borax, de sel d'Epsom, dans quelques cas d'acide borique et de sulfate de soude. Au cours du tannage, on fait passer un courant électrique dans le liquide pendant 6 heures environ par jour.

Procédé de tannage rapide. Karl SOMMER, à Hambourg. — (Br. américain 694034. — 24 mars 1900. — 25 février 1902.)

Les peaux sont plongées d'abord dans un bain d'acide picrique, puis dans un autre renfermant du bichromate de potassium, du chlorure de sodium et de l'alun. ensuite dans ce même bain acidulé avec de l'acide chlorhydrique, puis enfin sont plongées dans une solution renfermant de l'hyposulfite de sodium et de l'acide chlorhydrique.

POUDRES ET MATIÈRES EXPLOSIVES

Amorces. M. BIELEFELDT, à Berlin. — (Br. anglais 20133, du 8 novembre 1900.)

Le procédé consiste à remplacer le fulminate de mercure entièrement ou en partie par des composés nitrés explosifs, acide picrique, mono et dinitrophénol, toluol. mono, di et trinité, naphtaline nitrée, etc., etc. Les composés nitrés peuvent être additionnés de nitrate d'alumine.

Explosif. J. Führer, à Vienne. — (Br. anglais 16277, du 13 septembre 1900.)

L'explosif est additionné d'aluminium ou de magnésium. La chaleur dégagée par l'oxydation du métal augmente l'effet de l'explosion. Le meilleur mélange est celui d'aluminium ou de nitrate d'ammoniaque.

Explosif. J. de Macar, Embourg, Belgique. — (Br. anglais 10456, du 8 juin 1900.)

Le nitrate de plomb employé comme base de l'explosif est additionné : 1° de dérivés de l'acide phtalique, ou 2° de sels de dérivés de l'acide phtalique, ou 3° d'hydrocarbures nitrés, ou 4° de dérivés azoïques, ou 5° de composés d'hydrocarbures et de dérivés azoïques, ou enfin 6° de celluloses nitrées.

Traitement de la cellulose nitrée pour la fabrication des explosifs. Vereinigte Köln-Rottweller Pulverfabriken, à Cologne. — (Br. anglais 5830. du 28 mars 1900.)

La cuisson prolongée à laquelle on soumet ordinairement la cellulose nitrée pour éliminer l'acide devient inutile lorsqu'on opère sous pression. Quelques heures suffisent pour faire disparaître l'acide et si la pression est suffisamment élevée, l'explosif s'obtient à l'état de poudre fine.

Perfectionnement apporté à la fabrication des poudres. G. G. André, à Argyllshire, Angleterre. — (Br. anglais 19773, du 3 novembre 1900.)

Les poudres à base de cellulose nitrée sont additionnées de 12 à 20 °/₀ de nitroglycérine pour éviter la formation de pores dans les grains.

On peut aussi ajouter 2 à 5 °/₀ de cire de paraffine ou de vaseline pour « ralentir » l'action des poudres.

Fabrication d'explosifs. T. Jevlev, à Kisslovodsk, Russie. — (Br. anglais 8758, du 11 mai 1900.)

Le brevet anglais 9535 (1897) décrit un explosif qui se compose d'une poudre et d'un liquide devant être mélangés immédiatement avant d'être employés. On peut remplacer cette poudre par une autre formée par le chromate de potasse et la chaux, le ciment de Portland ou d'oxyde de cuivre. Comme liquide, on peut employer le naphte, le pétrole avec ou sans addition de sulfure de carbone, ou un mélange de sulfure de carbone, de nitrobenzène et d'alcool méthylique.

ENGRAIS

Procédé pour le traitement des cadavres d'animaux. Wilhelm Stöffen, à Wusterhausen-s/D. — (Br. allemand 127296, du 22 mai 1900.)

Les cadavres d'animaux sont chauffés à la température de 70 à 80° avec de l'acide sulfurique étendu et des sels de potasse jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de graisse à la surface du liquide. La graisse enlevée, on décante le liquide et on fait sécher le résidu.

Procédé pour désodoriser les vapeurs qui se dégagent lors de la transformation des matières animales en engrais. Eugen Clarenbach, à Berlin. — (Br. allemand 127383, du 3 juin 1900.)

Les matières animales sont additionnées de 5 °/₀ environ d'essence de térébenthine qui masque complètement l'odeur cadavérique repoussante qui se dégage pendant la dessiccation.

Procédé pour transformer le sang de boucherie en engrais. Emile Richter, à Dresde. — (Br. allemand 128317, du 10 octobre 1899.)

Avant de coaguler le sang par la chaleur, on le traite par 1 °/₀ environ d'une solution à 36° Bé de sulfate de soude.

PRODUITS ORGANIQUES A USAGE MÉDICAL

Procédé pour la préparation de l'éther benzylcinnamique. Kalle et Cie, à Biebrich-s/R. — (Br. allemand 127649, du 1er décembre 1900.)

L'éther benzylcinnamique s'obtient à l'état pur et avec un bon rendement en faisant fondre du chlorure de benzyle avec des cinnamates alcalins sans dissolvant. Cet éther serait un médicament précieux.

Procédé pour préparer des dihydropyrols au moyen de pyrols. Dr M. Donnstedt, à Hamburg — (Br. allemand 127086, du 26 février 1901.)

Les pyrols peuvent être réduits en solution acide au moyen du courant électrique. Mais pour éviter la résinification du produit, il convient d'employer des acides minéraux très étendus et d'agiter sans cesse le liquide pendant l'électrolyse.

Procédé pour l'obtention d'un produit pancréatique contenant de l'argent. Dr Franz Thomas et D. W. Weber, à Stolberg. — (Br. allemand 128214, du novembre 1900.)

L'extrait aqueux de la pancréatine ou le suc des glandes pancréatiques fraîches est précipité par un sel d'argent soluble. Le précipité est lavé par décantation et exprimé. On peut le rendre soluble par l'addition de sel marin, de carbonate de soude, etc. Malgré sa teneur en argent il a un très grand pouvoir digestif.

Préparation de nouveaux antiseptiques. Chemische Fabrik auf actien vorm. E. Schering, à Berlin. — (Br. anglais 5981, du 30 mars 1900.)

Ces antiseptiques sont formés par l'union de bases organiques non toxiques et ne précipitant pas l'albumine — éthylènediamine, pipérazine, etc. — avec des sels mercuriques. C'est ainsi que la combinaison de chlorure mercurique et d'éthylènediamine s'obtient à l'état liquide en traitant par l'éthylènediamine une solution aqueuse de chlorure mercurique. En précipitant la solution concentrée par l'alcool ; on obtient la combinaison sous forme d'aiguilles blanches insolubles dans l'eau et l'alcool.

Préparation d'un produit pancréatique aseptique. Chemische Fabrik Rhenania, à Aix-la-Chapelle. — (Br. anglais 14413, du 11 août 1900.)

On agite de la pancréatine ou du suc pancréatique avec une solution de sel marin, on filtre et on

ajoute une solution aqueuse ou alcoolique d'acide salicylique, d'acide benzoïque, etc. Le précipité est lavé, exprimé et lavé par l'alcool ou l'éther. En présence d'alcalis, le précipité est soluble dans l'eau.

Préparation d'antiseptiques. R. Groppler, à Berlin. — (Br. anglais 7616, du 24 avril 1900.)
On fait chauffer un mélange d'aldéhyde formique et de savon.

Préparation pharmaceutique aseptique dérivée du pancréas. Chemische Fabrik Rhenania, à Aix-la-Chapelle. — (Br. américain 695254. — 28 août 1900. — 11 mars 1902.)
Cette préparation est obtenue en ajoutant une solution de tannin alcalinisée à une solution de pancréatine et précipitant par un acide. Elle renferme 100 parties de pancréatine combinées à 20 parties de tannin ; elle est insoluble dans le suc gastrique et soluble dans le liquide de l'intestin.

Ether anisique de la quinine. Vereinigte Chinin Fabriken Zimmer et C°, à Francfort-s/Mein. — (Br. américain 695591. — 8 janvier. — 18 mars 1902.)
Cet éther a pour formule probable $C^6H^4OCH^3COOC^{20}H^{23}Az^2O$, il se présente sous la forme de fines aiguilles insipides, fusibles à 82-88°C., insolubles dans l'eau mais facilement solubles dans l'alcool, le benzène et le chloroforme. Ce corps possède des propriétés basiques bien définies et forme des sels avec les acides organiques ou inorganiques.

Ether succinique des alcaloïdes du quinquina. Vereinigte Chininfabriken Zimmer et C°, à Francfort-s/M. — (Br. américain 696609. — 8 janvier. — 1er avril 1902.)
L'éther succinique de la quinine ayant pour formule probable :

$$C^2H^4 \begin{cases} OCH^3 \\ COOC^{20}H^{23}Az^2O \end{cases}$$

se présente sous la forme d'aiguilles fusibles à 97° C., très difficilement solubles dans l'eau, facilement solubles dans l'alcool, le benzène, l'éther, le chloroforme. Il est à peu près insipide et forme des sels bien caractérisés avec les acides organiques ou inorganiques.

Dérivé de la série grasse renfermant du soufre et de l'iode. Farbenfabriken, à Elberfeld. — (Br. américain 696900. — 25 décembre 1901. — 1er avril 1902.)
Les graisses ou les huiles telles que l'huile de sésame, par exemple, sont additionnées d'iode et traitées par l'hydrogène sulfuré, après purification on obtient des composés huileux plus ou moins colorés en jaune, solubles dans le benzène, l'éther et la ligroïne et renfermant de l'iode et du soufre dans la molécule. Ils sont stables à la température du bain-marie, mais chauffés sur la flamme directe ils émettent des vapeurs d'iode.

Salicylate de salicylquinine, etc. Vereinigte chininfabriken Zimmer et C°, à Francfort-s/M. — (Br. américain 698079. — 8 janvier 1902. — 22 avril 1902.)
Ce produit est obtenu est traitant par 1 molécule d'acide salicylique, 1 molécule d'éther salicylique de la quinine. Il se présente sous la forme de cristaux blancs insipides, fusibles à 182-183° C., insolubles dans l'eau, l'éther de la ligroïne, mais facilement soluble dans le benzène, le chloroforme et l'alcool chaud.

Préparation du thymol. M. Dinesman, à Paris — (Br. américain 697994. — 22 juillet 1901. — 22 avril 1902.)
Ce procédé consiste à chauffer pendant plusieurs heures à une température voisine de 300° C., avec un hydroxyde alcalin, l'acide paracymène-3-sulfonique obtenu en chauffant plusieurs heures à une température variant de 100 à 170° C., un mélange d'acide 2-bromoparacymènesulfonique avec de l'ammoniaque et de la poudre de zinc.

Procédé de préparation d'un dérivé de l'aloïne. Farbenfabriken, à Elberfeld. — (Br. américain 698746. — 23 janvier. — 29 avril 1902.)
Ce produit, qui a trouvé des emplois en thérapeutique, est obtenu est traitant l'aloïne par un persulfate. C'est une poudre rouge jaunâtre, insoluble dans l'alcool absolu, l'eau et l'acétone, se dissolvant dans les alcalis avec une coloration brun rouge et dans l'acide sulfurique concentré avec une coloration rouge.

Procédé de production du camphre. N. Thurlow, à Newark. — (Br. américain 698761. — 6 août 1901. — 29 avril 1902.)
Ce procédé consiste à faire réagir l'acide oxalique anhydre sur l'essence de térébenthine, on distille après addition de chaux pour séparer le camphre du bornéol, ce dernier est transformé en camphre par oxydation.
Le produit obtenu a pour formule :

```
        CH³
        |
        C — OOCH

HC  —  /\  — CH²
      |\ |
H²C —  \/  — CH
        |
        C — H
        |
        C³H⁷
```

sous une pression de 680 millimètres, il bout de 160 à 163° C. et se solidifie à 17° C., chauffé, il se décompose en bornéol et oxyde de carbone. Chauffé avec une solution d'alcali caustique, il donne des hydrocarbures et un formiate.

Composé organique aseptique du pancréas. Chemische Fabrik Rhenania, à Aix-la Chapelle. — (Br. américain 691681. — 28 août 1900. — 21 janvier 1902.)
A une solution aqueuse légèrement alcaline de pancréatine on ajoute un acide organique peu soluble dans l'eau, puis un acide fort en quantité suffisante pour produire un précipité, ce précipité lavé, est insoluble dans l'eau et soluble dans les alcalis.

Procédé d'extraction de la zéine. — T. O. Osborne et R. W. Cornelison, à Bloomfield Connect — (Br. américain 691966 — 23 mai 1900. — 28 janvier 1902.)

On peut obtenir une solution aqueuse concentrée de zéine en traitant par une solution alcaline faible le résidu cru de la fabrication d'amidon de maïs.

Dans cette solution on précipite les matières protéïques et le précipité est traité par un dissolvant de la zéïne.

Procédé de préparation de malt de riz. E. G. Schrottky, à Dresde. — (Br. américain 693569. — 8 novembre 1901. — 18 février 1902.)

Le riz décortiqué est alternativement trempé dans de l'eau et amené en contact avec l'air à une température de 35 à 38° C.

Procédé de préparation de caséine insoluble. Caseïn C° of America, New-Jersey. — (Br. américain 695198. — 28 septembre 1901. — 11 mars 1902.)

A 85 parties de caséine commerciale ordinaire on ajoute 15 parties de borax, le mélange est dissous dans environ 400 parties d'eau, à la solution on ajoute 15 parties d'hexaméthylène tétramine, puis on dessèche et soumet successivement le produit desséché à l'action de l'humidité et de la chaleur.

Procédé de préparation d'alginates alcalins. Thomas Ingham, à Liverpool. — (Br. américain 695209. — 20 août 1901. — 11 mars 1902.)

Ce procédé, d'une originalité remarquable, consiste à ajouter à une solution alcaline d'alginate une quantité d'acide alginique suffisante pour saturer l'excès d'alcalinité.

D'après le brevet 695210 du même auteur, ces alginates serviraient après mélange à de la cellulose à fabriquer des briquettes.

Sel de sodium de l'acide sulfogaïacolique. W. C. Alpers, à Bayonne, N. J. — (Br. américain 692588. — 8 mai 1901. — 4 février 1902)

On traite le gaïacol par l'acide sulfurique de façon à obtenir une masse épaisse rouge, on ajoute du carbonate de chaux et la solution du sel de chaux est traitée par le carbonate de soude. On obtient ainsi une solution renfermant deux différents sels de sodium, on peut en extraire un sel cristallisable se dissolvant facilement dans l'eau mais difficilement dans l'alcool et insoluble dans l'éther. Le chlorure de fer produit une coloration violette dans ses solutions.

Procédé de préparation d'une sulfimide substituée. Société chimique des usines du Rhône, à Lyon. — (Br. américain 692863. — 2 juillet 1901. — 11 février 1902.)

Ce procédé consiste à chauffer avec un sulfure alcalin une sulfamide substituée.

La sulfimide paraamidobenzoïque, par exemple, s'obtient en chauffant la paranitroorthotoluènesulfamide dans une solution alcaline caustique, renfermant du soufre.

Procédé d'obtention d'alcool amidoparaoxybenzylique. Farbenfabriken, à Elberfeld. — (Br. américain 696020. — 5 août 1901. — 25 mars 1902).

$$C^6H^3 \begin{cases} CH^2OH \\ OH \\ AzH^2 \end{cases}$$

On obtient un nouveau produit présentant la composition en traitant d'abord le paranitrophénol par l'alcool chlorométhylique, puis chauffant avec de l'eau le chlorométhylparanitrophénol formé et enfin réduisant l'alcool paranitrooxybenzylique obtenu. A l'état libre, le dérivé amidé se présente sous la forme de feuillets incolores qui se décomposent au contact de l'air. Il est soluble dans l'eau chaude, l'alcool et l'éther, il forme des sels avec les acides et avec les alcalis caustiques et fond entre 135 et 142° C.

Procédé de développement des images photographiques. Farbenfabriken, à Elberfeld. — (Br. américain 696019. — 5 août 1901. — 25 mars 1902.)

Ce procédé consiste à employer comme révélateurs des composés présentant la formule générale :

$$C^6H^3 \begin{cases} CH^2OR \\ OH \\ AzH^2 \end{cases}$$

On peut se servir, par exemple, du chlorure de l'alcool amidoparaoxybenzylique en solution aqueuse additionnée de sulfite de sodium et de carbonate de potassium.

BREVETS DIVERS

Procédé pour obtenir du tabac exempt de nicotine et du tabac à teneur réduite en nicotine. Joh. Seekamp, à Brême. — (Br. allemand 117744, du 11 avril 1899.)

On fait macérer les feuilles de tabac dans une solution de peroxyde d'hydrogène, additionnée ou non d'ammoniaque ou autre liquide alcalin, jusqu'à ce que la nicotine soit oxydée, complètement ou dans la proportion voulue, en oxynicotine et acide nicotinique, on lave et on fait sécher.

Procédé de préparation d'une masse à enduire différents objets. Hermann Oscar Köhler, à Crimitschau, Silésie. — (Br. allemand 120785, du 2 juin 1899.)

Dans du goudron chauffé, on introduit de la chaux éteinte.

Masse à imprimer préparée au moyen de gélatine durcie. Gesellschaft für graphische Industrie, à Vienne. — (Br. allemand 122896, du 3 décembre 1899.)

Gélatine additionnée de ciment.

Procédé de traitement du bois en vue de le rendre incombustible. J. L. Ferrel, à Philadelphie. — (Br. américain 695678. — 29 avril 1901. — 18 mars 1902.)

Le bois est imprégné d'une solution de sulfate d'alumine, puis l'excès d'eau est évaporé.

BREVETS PRIS A PARIS

Analysés par M. Thabuis.

PRODUITS CHIMIQUES. — ÉLECTROCHIMIE

Procédé et appareil pour la fabrication du tétrachlorure de carbone, par Urbain, rep. par Assi et Genès. — (Br. 308916. — 12 mars. — 12 juin 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant dans la réaction du sulfure de carbone sur le chlore en présence du chlorure d'aluminium.

Description. — Exemple : 12 grammes de chlorure d'aluminium anhydre sont ajoutés à 100 grammes de sulfure de carbone. On porte à l'ébullition 1 heure, et on laisse refroidir et fait passer un courant de chlore jusqu'à ce que le poids primitif ait augmenté de 3,83 pour 1, c'est-à-dire que 1 kilogramme de sulfure de carbone initial ait donné 3,830 kil. après le passage du chlore dont on arrête l'arrivée à ce moment. On ajoute alors 0,5 % de poudre de fer ou autre pour détruire les produits chlorurés formés ; puis, on distille entre 60-90° C. pour recueillir le chlorure de carbone. On lave à l'eau alcaline et redistille. Le chlorure de soufre qui a pris naissance sert à une nouvelle préparation.

$$3\,S^2Cl^2 + CS^2 = CCl^4 + S^2Cl^4 + 6\,S.$$

On ajoute, pour accomplir la réaction, de la poudre de fer.

Perfectionnements apportés à la fabrication électrolytique des chlorates et perchlorates, par Corbin, rep. par Thirion. — (Br. 309351. — 25 mars. — 27 juin.)

Objet du brevet. — Procédé consistant dans l'emploi de l'acide chromique comme auxiliaire dans la fabrication électrolytique des chlorates et perchlorates. Les solutions doivent contenir constamment de l'acide chromique dans la plus grande proportion possible ou même entièrement à l'état de bichromate et non pas à l'état de chromate neutre, ou à l'état de mélange de chromate et de bichromate, mélange dans lequel le chromate neutre dominerait. — Emploi de l'acide chlorhydrique dilué pour maintenir pendant l'électrolyse le degré chlorométrique très bas, pour annuler très rapidement, sans autre opération et sans aucun dégagement de chlore gazeux le degré chlorométrique des liqueurs sortant de l'électrolyse, et cela dans le but de pouvoir manipuler ensuite sans trop de difficulté les liqueurs devenues ainsi non oxydantes avant de les renvoyer à l'électrolyse et de pouvoir employer des récipients de telle matière que l'on désire.

Traitement de la viscose pour en faire des produits utiles, par Viscose syndicate limited, à Londres, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 309548. — 30 mars. — 3 juillet 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à ajouter à la viscose un acide faible, tel que l'acide acétique, puis un agent déshydratant neutre, tel que l'eau salée ou l'alcool, à précipiter la cellulose-xanthate alcalin, à séparer le précipité des liqueurs-mères et finalement à redissoudre dans l'eau.

Procédé de production de nouveaux produits azotés de la série de l'anthracène, par Société anonyme des produits Frédéric Bayer, rep. par Thirion. — (Br. 309612. — 2 avril. — 4 juillet 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à préparer de nouveaux produits de l'acridine de la série anthracénique en traitant les α-alphylamidoanthraquinones ou leurs dérivés avec des agents déshydratants.

Description. — Chauffer à 150° C. environ un mélange de 10 kilogrammes de l'α-paratoluidoanthraquinone (préparée par l'action de l'α-monoanthraquinone sur la paratoluidine) et 200 kilogrammes d'acide sulfurique à 70° de H^2SO^4 jusqu'à ce que le produit se dissolve dans l'acide sulfurique concentré en vert olive qui n'est plus changé par chauffage ultérieur. On verse alors dans l'eau froide, et on recueille par filtration le sulfate de la nouvelle base.

Procédé d'absorption de l'anhydride sulfurique, par Badische Anilin und Soda Fabrik, rep. par Blétry. — (Br. 309673. — 4 avril. — 6 juillet 1901.)

Objet du brevet. — Absorption des vapeurs d'anhydride sulfurique par contact avec un acide sulfurique dont la concentration est maintenue entre 97-98° % par une dilution bien réglée.

Production de substrata poreux de substance catalytique, par Badische Anilin und Soda Fabrik, rep. par Blétry. — (Br. 309674. — 4 avril. — 6 juillet 1901.)

Objet du brevet. — Nouveaux corps poreux pour catalyse obtenus en chauffant un mélange de sels à acides volatils et de sels à acides moins volatils et d'une base volatile.

Description. — Exemple : 1° Chauffer un mélange de carbonate de manganèse et de phosphate d'ammoniaque ; 2° faire fondre 315 kilogrammes de baryte hydratée jusqu'à perte de toute l'eau, puis laisser refroidir et traiter par 88 kilgrammes de phosphate d'ammoniaque et chauffer jusqu'à ce que la masse ne change plus.

Perfectionnements apportés à la fabrication du silicate d'alumine et de titane, par de Gasquet, rep. par Casalonga. — (Br. 309691. — 4 avril. — 6 juillet 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à chauffer en autoclave des minerais d'alumine quelconques avec de l'acide chlorhydrique.

Description. — Exemple : On réduit la bauxite en petits morceaux, après dessiccation à 100-200° C. On la mélange avec de l'acide chlorhydrique du commerce, on chauffe en autoclave sous pression de 7 atmosphères à une température comprise entre 100 et 200° C. pendant une demi-heure à 2 heures. Puis, on verse le contenu de l'autoclave dans un bac où on le lave à la vapeur d'eau jusqu'à ce qu'il ne soit plus acide. On obtient ainsi un silicate d'alumine et de titane.

Procédé de préparation d'un produit pancréatique capable de résister à la digestion stomacale, par Chemische Fabrik Rhenania, rep. par Armengaud aîné. — (Br. 309736. — 19 mars. — 8 juillet 1901.)
Objet du brevet. — Procédé consistant à précipiter de la pancréatine par du tannin.
Description. — Exemple : 100 grammes de pancréatine sont agités avec de l'eau ou une solution de chlorure de sodium additionnée de 20 à 25 grammes d'acide tannique, puis, on filtre, lave, presse et sèche.

Procédé de fabrication de l'hydrocellulose au moyen de l'acide chlorhydrique et du chlorate de potassium, par Fabrik Chemicher Prœparate von Dr Richard Stahmer. — (Br. 309759. — 2 avril. — 8 juillet 1901.)
Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter la cellulose par de l'acide chlorhydrique et du chlorate de potassium en quantité suffisante pour ne pas transformer la cellulose en oxycellulose à une température exactement déterminée, de 65 à 70° C.
Description. — Exemple : 100 kilogrammes de cellulose effilochée, 800 à 1 000 kilogrammes d'acide chlorhydrique à 21° Bé sont chauffés à 60-70° C. On ajoute, en agitant, de temps en temps, de petites quantités s'élevant jusqu'à 10 à 15 grammes de chlorate de potasssium finement pulvérisé. Lorsque pour 100 kilogrammes on a ajouté 102 kilogrammes de chlorate de potassium, la formation d'hydrocellulose est généralement achevée, cela dure 1 heure et demie environ.

Procédé de fabrication de l'acide sulfurique très concentré à 66°Bé, par Zanner, rep. par Baumann. — (Br. 309806. — 10 avril — 10 juillet 1901.)
Objet du brevet. — Procédé consistant à faire passer l'acide sulfureux chaud provenant des fours de grillage dans des canaux allant à la tour de Glover ou à la chambre et portant des bassines de concentration.

Procédé pour rendre les phénols solubles, par Actiengesellschaft für Theer und Erdöl Industrie, rep. par Baumann. — (Br. 309807. — 10 avril. — 10 juillet 1901.)
Objet du brevet. — Procédé consistant à mélanger les phénols avec des sels des acides mono et disulfoniques du phénanthrène ou autres hydrocarbures du goudron ou avec des sels du carbazol.
Description. — Exemple : 200 kilogrammes de phénanthrène sulfonate de sodium tout mélangés avec 250 kilogrammes de crésol additionnés d'eau pour faire 1000 litres.

Procédé pour rendre inoffensives et utiliser les solutions perdues provenant de la fabrication de la cellulose avec récupération du soufre ou ses combinaisons, par Trippe 105 Kettwingen Chaussée, à Essen sur Rühr (Allemagne). — (Br. 309814. — 10 avril. — 10 juillet 1901.)
Objet du brevet. — Procédé consistant à soumettre les lessives à une évaporation suffisante pour amener la décomposition des produits sulfureux en ajoutant des substances résineuses telles que poix, goudron, résine, ou de la colle, des acides organiques, etc. pour éviter la formation de l'écume qui prend naissance lorsque les liquides commencent à être un peu concentrés. Le résidu de l'évaporation peut être utilisé de différentes façons soit comme agent agglutinant, soit comme combustible ou comme engrais.

Procédé pour l'obtention de l'ammoniaque à l'état solide, par Société dite Chemische Fabrik Bettenhausen Marquart et Schultz rep. par Assi et Genès. — (Br. 309865. — 12 avril. — 11 juillet 1901.)
Objet du brevet. — Procédé consistant à additionner de 3 à 5 % de stéarate de soude l'ammoniaque chauffée à 40°C.

Procédé pour la production d'un nouvel acide 2 : 7 : amidonaphtol monosulfonique, par Manufacture Lyonnaise de matières colorantes, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 309924. — 13 avril. — 11 juillet 1901.)
Objet du brevet. — Procédé consistant à éliminer par la chaleur sous l'influence d'un acide dilué un des groupes sulfos du disulfo acide obtenu par sulfonation du 2:7: amidonaphtol.
Description. — Exemple : 50 kilogrammes du 2:7 amidonaphtol, 500 kilogrammes d'acide sulfurique à 66°Bé sont mélangés et laissés en repos 12 heures à 30°C. On ajoute alors 50 litres d'eau, on chauffe 24 heures à 100°C., on dilue ensuite fortement avec de l'eau, on sépare par filtration l'acide, précipite, on lave et dissout dans 500 litres d'eau chaude additionnée de quantité suffisante de carbonate de sodium pour obtenir le sel sodique.

Corps extincteur du feu et sa préparation, par Hoult, rep. par Grimont et Kastter. — (Br. 309939. — 15 avril — 11 juillet 1901.)
Objet du brevet. — Mélange de phosphate d'ammoniaque, de bicarbonate de sodium, d'argile et d'ocre, etc.
Description. — Bicarbonate sodique, 3 parties ; terre à foulon, 1 partie ; on peut ajouter à ce mélange phosphate d'ammoniaque, 3 parties ; en poids, argile figuline calcinée (metallic Brown), 4 parties ; terre de pipe, 6 parties ; sel ordinaire, 2 parties ; ocre, 6 parties.

Procédé pour la préparation d'une composition similaire du celluloïd, par Zuhl. — (Br. 309962. — 15 avril. — 11 juillet 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à remplacer le camphre par des éthers, des phénols ou des naphtols.

Description. — *Exemple* : 1,5 kil. de phosphate triphénylique, 120 kilogrammes de nitrocellulose et dissolvant pour l'éther.

Procédé pour la préparation d'une composition similaire du celluloïd, par Zuhl. — (Br. 309963. — 15 avril. — 11 juillet 1901.)

Objet du brevet. — Emploi des éthers oxamiques ou homologues, éthers oxaniliques pour la fabrication du celluloïd.

Description. — *Exemple* : 2,5 kil. d'éther oxamique, et 7,5 de nitrocellulose.

Procédé de fabrication d'anhydride sulfurique en employant des combinaisons vanadiques comme substance de contact, par de Haen, rep. par Baumann. — (Br. 310163. — 22 avril. 26 juillet 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à utiliser l'acide vanadique comme agent de contact.

Description. — Pour cela on imbibe de l'amiante avec une dissolution de vanadate d'ammoniaque ou avec une autre combinaison vanadique soluble, on sèche et on chauffe à l'incandescence. On obtient ainsi une substance de contact qui contient de l'acide vanadique finement divisé et sur laquelle on fait passer le mélange d'acide sulfureux et d'air, au moment même du commencement de la chaleur rouge sombre à 465° 84 °/₀ de l'acide sulfureux ont été transformés en anhydride sulfurique.

Procédé d'extraction du contenu des cellules de la levure par l'action des liquides organiques sur la levure humide, par Pharmaceutische Institut Ludwig Gans, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 310349. — 27 avril. — 2 août 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à soumettre les cellules de la levure de bière humide à l'action de dissolvants organiques ou de combinaisons organiques liquides en petite quantité ne dépassant pas 5 °/₀ du poids de la levure, soit en mélangeant les cellules aux liquides soit en les exposant aux vapeurs de ces liquides et cela pendant un temps pouvant varier de quelques heures à plusieurs jours, puis à filtrer et séparer l'albumine et les matières extractives.

Procédé pour transformer le goudron en noir de fumée, par Koellner Rüss Fabriken Actiengesellschaft, à Cologne (Allemagne), rep. par Holcroft. — (Br. 310350. — 29 avril. — 2 août 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant essentiellement à soumettre à un mouvement continu le goudron destiné à brûler pendant qu'il se trouve dans le four a combustion. Pour cela le réglage du mouvement est tel que la température ne dépasse pas 300° à 400° C. température à laquelle les carbures légers brûlent seuls tandis que les carbures lourds et la poix restent liquides. Le four utilisé dans ce procédé a la forme cylindrique et est garni intérieurement d'une hélice à pas très faible qui agite le goudron et le fait avancer vers l'orifice de sortie.

Composé chimique perfectionné et procédé pour l'obtenir, par Ramage, rep. par Lavoix et Moses. — (Br. 310356. — 29 avril. — 2 août 1901.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation d'un peroxyde de terpène, consistant à faire réagir l'ozone ou l'air ozoné sur l'essence de térébenthine chauffée au bain d'huile à une température de 120°C. Le produit obtenu se volatilise et vient dans un condenseur refroidi à la température de congélation de l'eau. Le peroxyde de terpène obtenu $C^{10}H^{14}O^{2}$ a une densité égale à 0,9204 son indice de réfraction est de 14°15', il est insoluble dans l'alcool et les hydrocarbures. L'eau le décompose en $C^{10}H^{16}$ et eau oxygénée. Il a une odeur de camphre.

Nouvelle application des persulfates, par Société Anonyme dite Trust Chimique, rep. par Rabilloud. — (Br. 310424. — 29 avril. — 6 août 1901.)

Objet du brevet. — Application des persulfates à la préparation de corps colloïdes, consistant à les faire réagir sur des matières amylacées en présence de l'eau.

Description. — *Exemple* : 100 kilogrammes de fécule sont additionnés de 3 kilogrammes de persulfate d'ammoniaque sec, on ajoute 150 litres d'eau froide et on agite la masse.

$$S^{2}O^{8}(AzH^{4})^{2} + H^{2}O = SO^{4}H^{2} + SO^{4}(AzH^{4})^{2} + O.$$

On laisse en contact 12 heures, on laisse déposer, on décante et filtre, puis après lavage on sèche à l'étuve. On peut employer les autres persulfates alcalins.

Four cylindrique pour calciner de la molybdénite, de la molybdite ou de l'acide molybdique, de l'antimoine, etc., par Koellner Russ fabriken Actiengesellschaft, à Cologne, rep. par Holcroft. — (Br. 310468. — 2 mai. — 7 août 1901.)

Objet du brevet. — Four tournant caractérisé parce qu'il est porté sur des galets, ajustable et revêtu intérieurement d'une garniture réfractaire et pourvu d'une rainure héliçoïdale réservée dans cette garniture. Cette rainure qui sert à faire avancer les matières à traiter communique par son bout qui correspond au foyer, à un trou d'homme ainsi qu'avec un tube annulaire raccordé à un appareil aspirateur.

Préparation de sels alcalins de substances aromatiques contenant un oxhydryle, par Chemische Fabriken von Heyden Actiengesellschaft, à Radebeül (Allemagne), rep. par de Mestral. — (Br. 310478. — 2 mai. — 8 août 1901.)

Objet du brevet. — Le sulfite de soude n'est pas complètement décomposé par l'hydrate de chaux

même en solution étendue en présence d'un grand excès de chaux ; cela tient à ce que la réaction est réversible. Toutefois, en ajoutant un phénol la décomposition peut s'accomplir complètement.

Description. — Exemple : 40 parties en poids de sulfite de soude cristallisé ($Na^2SO^3, 7H^2O$), 30 parties de phénol, 14 parties de chaux éteinte sont portées à 200 parties environ en poids par addition d'eau, puis on agite le tout à froid pendant quelques heures. On chauffe peu à peu ; on sépare le sulfite de chaux par filtration et on obtient une solution de phénate de sodium.

Procédé pour l'obtention d'un gaz à l'eau riche en hydrogène, par Frentz, chimiste, 62, rue de l'hôpital militaire, à Lille (Nord). — (Br. 310495. — 4 mai. — 8 août 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à produire un gaz à l'eau riche en hydrogène au moyen d'une réaction exothermique, par exemple l'action de l'eau sur un métal alcalin ou alcalino-terreux ou un de leurs alliages. Ainsi avec le sodium on a la réaction générale :

$$(x + y + 1)C + 2Na + (x + y + 3)H^2O = xCO + yCO^2 + (2x + 4y + 6)H + Na^2CO^3,$$

en supposant :

$$H^2 + O = H^2O \text{ vapeur} + 58,2 \text{ cal.}$$

$$C + O = CO \text{ gaz} + 25 \text{ cal.} ; C + O^2 = CO^2 \text{ gaz} + 94 \text{ cal.}$$

$$2Na + C + 3O = Na^2CO^3 \text{ sol.} + 270,2 \text{ cal.}$$

On peut donc avoir une réaction globale sans dégagement ou absorption de chaleur. La proportion d'oxyde de carbone augmente avec la température. Si on admet la température basse, par exemple, 350° C. x tendra vers zéro et on aura à la limite :

$$(y + 1)C + 2Na + (2y + 3)H^2O = yCO^2 + (4y + 6)H + Na^2CO^3$$

d'où annulant l'effet calorifique.

$$5,269\,C + 2Na + 11538\,H^2O = 4,269\,CO + 23,0784\,H + Na^2CO^3$$

Théoriquement 63,228 kil. de carbone et 46,1 kil. de sodium donnent dans ce cas limité 23,078 d'hydrogène (N = 1,008) soit 256,9 m. c. à 0° ou 276,7 m. c. à + 15°C. soit plus de 6 mètres cubes par kilogramme de sodium tandis que la simple réaction du sodium sur l'eau n'en donne qu'un 1/2 mètre cube. A très haute température l'oxyde de carbone augmente. Faisant $y = 0$ à la limite et annulant le dégagement de chaleur on aura $x = 2951$ ou

$$3\,951\,C + 2Na + 5\,951\,H^2O = 2\,951\,CO + Na^2CO^3 + 11\,902\,H.$$

Donc théoriquement on obtient 11.902 kil. d'hydrogène pour 46,1 kil. de sodium ou 3,3 m. c. d'hydrogène à + 15°C. pour 1 kilogramme de sodium. On a donc avantage à marcher à température aussi basse que possible. On peut opérer la réaction dans n'inporte quel gazogène continu comme ceux de Taylor, etc. On peut employer le coke de houille, le charbon de bois ou de pétrole aussi poreux que possible imprégné du métal ou d'un alliage de ce métal et maintenu à une température supérieure au point de fusion du sodium par exemple.

Enrichissement des minerais calcaires, dolomies et tous autres produits minéralisés, par Boyer, rep. par Danzer. — (Br. 310502. — 3 mars. — 8 août 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à éliminer l'acide carbonique des minerais calcaires dolomies et tous autres produits minéralisés de manière à les transformer en produits susceptibles de s'éteindre. Ce procédé appliqué aux dolomies zincifères de Saint-André Lechamps (Ardèche) permet d'enrichir en oxyde de zinc le minerai que l'on calcine, lévige et blute après extinction.

Procédé pour produire par l'électricité des composés nitrogénés, par Atmosphéric Products C° Grand Street Jersey City (Etats-Unis d'Amérique), rep. par Thirion. — (310514. — 3 mai. — 10 août 1901.)

Objet du brevet. — Procédé ayant pour objet la fabrication de produits azotés au moyen de l'azote de l'air et de diminuer la dépense d'énergie et de matière dans la production de ces composés. Ce procédé consiste à combiner l'azote et l'oxygène, au moyen d'un courant électrique passant dans un mélange de ces gaz. La quantité de produit formé dépend : 1° en grande partie, du rapport entre la quantité d'énergie électrique employée et la quantité du mélange gazeux sur lequel elle agit. Il s'agit de proportionner l'intensité du courant à quantité de gaz mélangés pour obtenir le rendement maximum ; 2° de la forme à donner au courant, la décharge silencieuse et la décharge disruptive donnent de faibles rendements. Il faut employer l'arc et le maximum de rendement s'obtient au moyen d'un arc qui a le minimum de courant compatible avec son existence comme arc ; c'est-à-dire que l'arc le plus mince est celui dont l'efficacité est la plus grande. Un tel arc ne représente qu'une quantité limitée de courant, soit environ 1 à 10 millièmes d'ampère. Il faut donc, pour obtenir une production raisonnable d'une seule source d'énergie, subdiviser le courant de cette source. Dans cette subdivision il est nécessaire, en raison du voltage élevé, de disposer les circuits d'arc en parallèle et, lorsque ceci est fait, on ne rencontre de la difficulté que lorsque l'arc se met à fonctionner ; il agit comme court-circuit pour tous les autres circuits d'arc, et empêche tout autre arc de fonctionner. Pour remédier à cela on établit des transformateurs en inductances disposés de telle sorte que la diversion subite d'énergie à l'un quelconque des circuits soit empêchée, et l'on établit aussi un dispositif à l'aide duquel chaque arc pris isolément est interrompu peu à près qu'il se met à fonctionner c'est-à-dire que les arcs sont interrompus d'une façon intermittente de sorte qu'il se présente continuellement ou successivement et rapidement des occasions pour chaque circuit d'arc de prendre du courant. Comme le courant sera généralement fourni par une source à potentiel à peu près constant ou du moins d'une source qui distribuera un courant avec un accroissement de volume correspondant à la diminution de résistance, il est évident

qu'au moment ou un arc quelconque s'est formé il tendra à augmenter de volume. Aussi pour maintenir l'arc au volume ou épaisseur minima, on fait en sorte que chaque arc dès qu'il est formé soit étendu ou allongé de façon à maintenir la résistance et produire un arc d'épaisseur minimum qui s'allonge jusqu'à un certain point et se rompt ensuite. La répétition rapide de ce procédé produisant l'intermittence des arcs indiquée plus haut. Quant aux produits formés ils sont recueillis non dans un liquide alcalin, mais dans l'acide sulfurique dont on les élimine ensuite, ou par condensation à un degré de froid convenable.

Procédé de préparation du chlorure de soufre au moyen des gaz pauvres en chlore tels que ceux des appareils Deacon, Weldon et autres, par Urbain, rep. par Assi et Genès. — (Br. 310538. — 4 mai. — 12 août 1901.)

Objet du brevet. — Le procédé ordinaire employé pour préparer le chlorure de soufre ne peut s'appliquer aux gaz pauvres en chlore. Le présent brevet a pour objet d'indiquer un procédé permettant d'utiliser ces derniers. Il consiste à faire circuler en sens inverse et au contact l'un de l'autre le chlore préalablement bien desséché et le soufre fondu maintenu à une température voisine de son point de fusion. Cette circulation méthodique peut être obtenue dans tout appareil approprié, par exemple, en faisant couler le soufre le long d'un cylindre ou conduit incliné, dans lequel les gaz chlorés parfaitement secs, circulent en sens inverse.

Procédé pour la production de dérivés de la série anthracénique, par Société anonyme des Produits Bayer, rep. par Thirion. — (Br. 310585. — 6 mai. — 13 août 1901.)

Objet du brevet. — La réaction par laquelle les groupes nitrés des dinitro-anthraquinones sont remplacés par des groupes alphylamines, quand on la traite par des alphylamines libres telles que l'aniline, la p-toluidine, etc., a lieu en deux phases. D'abord un groupe nitré seul est remplacé ; l'autre l'est ensuite. On peut donc obtenir suivant la condition plus ou moins de dérivés bisubstitués.

Description. — Pour cela on dilue les amines employées dans un dissolvant tel que la pyridine ou l'alcool ou sans employer de dissolvant on ne chauffe pas jusqu'à l'ébullition de l'amine ou bien on ne chauffe que peu de temps, ou bien encore on opère à froid à la température ordinaire. *Exemple :* On chauffe un bouillon dans un vase réfrigérant à reflux, on mélange de 10 kilogrammes de dinitro-anthraquinone, 1 : 5 de 100 kilogrammes de p-toluidine et 25 kilogrammes de pyridine, jusqu'à ce que la dinitro-anthraquinone ait disparu, soit une heure environ. On laisse se refroidir, on filtre, puis on traite par l'acide chlorhydrique dilué. La mononitromonoparatolylamido-anthraquinone 1 : 5 se dépose en masse cristalline. On enlève la résine par l'acétone froide, et on fait recristalliser dans l'acétone ; gros prismes brillants noir-violet.

Production des acides sulfurique et azotique par l'ozone, par Surcouf-Paris. — (Br. 310600. — 7 mai, 13 août 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à faire passer de l'acide sulfureux sur de la mousse ou de la poudre de platine en même temps que de l'air ozonisé : pour la préparation de l'acide nitrique, on remplace l'acide sulfureux par du gaz ammoniac.

Epuration de liquides, par Wockerodt, rep. par Darin. — (Br. 310607. — 7 mai. — 13 août 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant dans l'emploi de mèches de coton ou de tout autre matière appropriée, suspendues en plusieurs groupes sur le bord du récipient contenant le liquide qu'elles absorbent et qui, ensuite, s'écoule dans un récipient intérieur.

Procédé d'extinction de la chaux, par Beny à Oppenheim-sur-Rhin et Heinrigs à Schlebusch (Allemagne), rep. par Nauhardt. — (Br. 310673. — 9 mai. — 16 août 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant en ce que la chaux est d'abord exposée à l'action de la vapeur d'eau à l'intérieur d'un tambour, tout en étant constamment remuée puis emmagasinée dans des colonnes pareilles à des silos dans lesquelles, sous l'influence de la chaleur inhérente, elle continue à s'éteindre et sèche. On obtient ainsi une masse pulvérulente comme elle doit l'être absolument pour la fabrication des grés calcaires.

Perfectionnement dans la construction des alambics, par Otto, rep. par Best. — (Br. 310711. — 10 mai. — 17 août 1901.)

Objet du brevet. — Procédé perfectionné de construction des appareils distillatoires, consistant essentiellement dans l'emploi combiné de condensateurs à faisceaux tubulaires sectionnés horizontaux et d'un siphon héliçoïdal réchauffeur dans lequel sont reçues les petites eaux au sortir du condensateur et où elles sont échauffées par l'eau sortant du condensateur.

Appareil d'évaporation dans le vide avec dispositif de circulation pour le traitement des substances pulvérisées, par Société dite Zellstoff Fabrik Düren Hermann, rep. par Assi et Genès. (Br. 310866. — 15 mai. — 24 août 1901.)

Objet du brevet. — Appareil comportant un système tubulaire muni d'un dispositif de chauffage à vapeur et relié à un récipient dans lequel les cuissards de communication du système tubulaire sont reliés par un canal de circulation dans le but d'obtenir par le chauffage dans les tubes et grâce au canal de circulation disposé dans le récipient supérieur, un mouvement rapide de la matière en traitement qui empêche l'engorgement du tube.

Procédé permettant d'imprégner tous articles en fibres d'amiante et matières analogues à l'aide de combinaisons organiques du silicium, par Société dite Siemens et Halske Actiengesellschaft, rep. par Brandon. — (Br. 310874. — 15 mai. — 24 août 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant dans l'emploi de combinaisons organiques du silicium susceptible d'être décomposées par l'eau en donnant de la silice, telle que le silicate d'éthyle.

Nouvelle composition pour nettoyer les métaux, par Bach à Buffalo, Brevet américain du 19 octobre 1900.

Objet du brevet. — Mélange ayant pour objet d'enlever la matière grasse des métaux.

Description. — Carbonate de potassium 1/24 de kilogramme, cyanure de potassium 1/48, carbonate sodique 1/48, chlorure de sodium 1/240, eau pure 4,5 kil. On emploie cette solution bouillante. Pour l'employer il faut avoir recours à un fort courant électrique. Les métaux étant suspendus dans le liquide au pôle positif d'un courant.

Procédé de fabrication d'une composition similaire à la cellulose, par Zuhl, rep. par Marellier et Robelet. — (Br. 310942. — 18 mai. — 28 août 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à remplacer le camphre en totalité ou en partie par des hydrocarbures aromatiques halogénés.

Description. — *Exemple :* 40 kilogrammes de trichlorobenzène, 40 kilogrammes de dichloronitronaphtaline, 40 kilogrammes de trichloraniline sont dissous, par exemple, dans l'alcool et on ajoute 100 kilogrammes de nitrocellulose.

Fabrication de vanilline, par Vigne (à Neuilly-sur-Seine). — (Br. 310983. — 11 mai. — 30 août 1901.)

Objet du brevet. — Procédé de production de la vanilline au moyen de matières sucrées par oxydation au moyen d'un courant électrique.

Description. — *Solution A :* Eau 10 litres, sucre 1,275 kil., après solution ajouter 15 grammes de sodium, puis saturer la soude formée au moyen d'acide sulfurique, jusqu'à réaction faiblement acide. On ajoute quelques gouttes d'ammoniaque. *Solution B :* 90 litres d'eau distillée, 2,850 kil. de nitrate d'argent. On précipite par le chlorure de sodium dissous dans de l'eau contenant de l'ammoniaque On ajoute à la solution avec précaution 125 grammes de bichromate de potassium. On verse la solution B dans une cuve où aboutit la cathode et dans un vase poreux placé dans la cuve et contenant le pôle positif, on met le liquide A. On fait passer un courant de 10 volts et au début de 8 à 10 ampères. La réaction est terminée en 24 heures.

Procédé d'extraction de l'oxygène de l'air, par Timm, rep. par Bert. — (Br. 311091. — 23 mai. — 3 septembre 1901.)

Objet du brevet. — Procédé ayant pour objet l'extraction de l'oxygène de l'air, au moyen des orthoplombates, caractérisé en ce que la matière qui absorbe et abandonne l'eau est placée dans des chaudières et en ce que l'opération présente quatre phases : 1° Arrivée d'acide carbonique pour mettre en liberté l'oxygène ; 2° Arrivée de vapeur d'eau pour l'évacuation de l'acide carbonique ; 3° Introduction d'air pour régénérer le plombate ; 4° Introduction de vapeur d'eau pour éliminer l'azote ; puis la même série d'opérations est répétée.

Nouveau procédé mécanique et physique pour la séparation de l'oxygène et de l'azote contenus dans l'air, par Demarçay. — (Br. 311107. — 23 mai. — 3 septembre 1901.)

Objet du brevet. — Procédé basé sur la différence de diffusion de l'oxygène et de l'azote à travers le caoutchouc sous l'influence de l'aspiration.

Description. — On dispose une série de compartiments séparés par une membrane de caoutchouc. Ainsi avec 500 litres d'air et une série de 11 compartiments, on arrive à obtenir 105 litres d'oxygène contenant 0,032 lit. d'azote et un résidu de 394,868 lit. d'azote.

Fabrication du sel de table, par Weddell, rep. par de Mestral. — (Br. 311178. — 25 mai. — 6 septembre 1901.)

Objet du brevet. — Procédé ayant pour objet de séparer du sel de table les sels déliquescents, tels le chlorure de calcium et le chlorure de magnésium, qu'il suffit de précipiter par le carbonate ou le sulfate sodique.

Procédé pour faciliter la conservation des levùres, par Dresden Presshefen Kornspiritus Fabrik sonst Bramsch, rep. par Nauhardt. — (Br. 311317. — 30 mai. — 11 septembre 1901.)

Objet du brevet. — Procédé ayant pour objet de dessécher les levûres en leur conservant leur activité vitale.

Description. — Pour cela, les levures ayant été finement distribuées sur des claies, on les dessèche dans un séchoir à vide, chauffé à la vapeur et maintenu à une température constante jusqu'à 27°C. La conduite d'évacuation communique avec un filtre à air stérilisé et avec un condenseur. De plus, le séchoir procède pour le refroidissement de la levûre après le séchage qui demande environ 2 heures 1/2, une soupape par laquelle on peut faire arriver un courant d'air sec exempt d'acide carbonique.

Procédé pour l'obtention d'acide acétique, d'alcool méthylique, de goudron et de charbon au moyen de la distillation des déchets d'exploitation agricole, par Sartig et Waage, rep. par Bletry. — (Br. 311337. — 30 mai. — 12 septembre 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant dans la distillation sèche des déchets de chacune de tiges de maïs, de sarments de vigne, etc.

Préparation du bleu de Prusse en utilisant directement la boue cyanogénée obtenue dans le procédé du brevet Français 277535, par Raison Commerciale Deutsche Continental Gaz Gesellschaft, rep. par Armengaud aîné. — (Br. 311338. — 31 mai. — 12 septembre 1901.)

Objet du brevet. — Procédé basé sur ce fait que le blanc de Prusse transformé par oxydation en bleu de Prusse existe déjà dans la boue et qu'il suffit pour l'isoler, d'éliminer de la boue les composés ammoniacaux et le sulfure de fer qui pourraient s'y trouver.

Description. — A cet effet, on chauffe pour volatiliser les composés ammoniacaux, puis on filtre pour enlever le sulfate d'ammoniaque et après avoir solubilisé le sulfure de fer par l'acide sulfurique. On

peut éviter le chauffage en se contentant d'ajouter de l'acide sulfurique concentré aux boues, jusqu'à neutralisation ; puis à soumettre à la presse qui retient les matières cyanogénées du bleu de Prusse.

Production de masse catalytique, par Badische Anilin und Soda Fabrik, rep. par Blétry. — (Br. 311352. — 31 mai. — 12 septembre 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter par des sels de platine les oxydes de fer, de cuivre et de chrome, leur mélange ou bien des substances qui contiennent ces oxydes ou leur mélange, puis à chauffer au besoin les masses obtenues.

Description. — *Exemple :* 30 parties d'une solution de chlorure de platine contenant à peu près 17 grammes de platine par litre, 145 grammes de pyrite grillée, bien concassée et bien tamisée en grains de la grosseur d'un poids et exempte d'arsenic, sont mélangées et desséchées à 70°C.

Procédé de production de couleurs métalliques variées en utilisant les colorants extraits du goudron et d'autres matières colorantes organiques, par Thilmany, rep. par Blétry. — (Br. 311354 — 31 mai. — 12 septembre 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à ajouter le colorant à du lithopone ou de la céruse de zinc et mélanger à un liant de dextrine, de gélatine ou autre. Les meilleures proportions du mélange de lithopone ou de céruse de zinc et de liant sont de 5 à 10 %.

Procédé pour réaliser industriellement la réduction de composés chimiques en employant comme réducteurs simultanés le mélange gazeux produit par la distillation de combustibles crus quelconques et le résidu charbonneux laissé par les combustibles, par Compagnie du gaz H. Riché, rep. par Josse. — (Br. 311482. — 4 juin. — 16 septembre 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant dans l'emploi du gaz réducteur qui se produit dans les gazogènes à distillation renversée, système H. Riché, qui est constitué par des cornues verticales, dont la moitié inférieure est garnie de coke porté à une température voisine de 900°C par chauffage extérieur. Le gaz formé réduit des composés oxygénés et donne des gaz combustibles :

1°) $4CO + BaSO^4 = BaS + 4CO^2$, 2°) $4CO^2 + 4C = 8CO$

de même :

1°) $4H^2 + BaSO^4 = BaS + 4H^2O$ 2°) $4H^2O + 4C = 4CO + 4H^2$

Appareil pour la production du blanc de céruse, par Corbett, rep. par Marillier et Robelet. — (Br. 311525. — 5 juin. — 20 septembre 1901.)

Objet du brevet. — Appareil comprenant une trémie à litharge suspendue à une balance à ressort, un réservoir à liquide dissolvant, une chambre à carbonates dont le contenu est remué au moyen d'un agitateur en combinaison avec des cylindres à déposer, contenant un dispositif de filtrage et des flotteurs à siphon pour soutirer le liquide à travers un serpentin de distillation, et une pompe dans un réservoir inférieur à liquide.

Procédé économique pour la préparation d'emballages imperméables, imputrescibles, inattaquables aux agents chimiques, par Schumacher, rep. par Duvinaye. — (Br. 311585. — 8 juin. — 20 septembre 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter les manières d'emballages, telles que papier ou autres, au moyen de deux imprégnations, l'une ayant pour base des hydrocarbures fondus comme les paraffines mélangées ou non de matières pulvérulentes, la seconde étant constituée par de la pâte à papier ou des mélanges de matières pulvérulentes avec un agglutinant spécialement du verre soluble, du savon de résine, etc.

Procédé de production d'acide para-chloro-o-amido-phénol-sulfonique, par Actiengesellschaft für Anilin Fabrication, rep. par Chassevent. — (Br. 311700. — 12 juin. — 30 septembre 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter le p-chloro-o-nitrophénol par le bisulfite de sodium.

Description. — *Exemple :* Chauffer dans un appareil à reflux une solution de 100 kilogrammes de bisulfite de sodium avec 25 kilogrammes de p-chloro-o-nitrophénol et 500 litres d'eau. On maintient l'ébullition jusqu'à disparition du p-chloro-o-nitrophénol et jusqu'à ce que la solution soit claire. On ajoute alors 100 kilogrammes d'acide chlorhydrique à 12°Bé , et l'on continue le chauffage pour chasser l'acide sulfureux. Le p-chloro-o-amidophénolsulfo se sépare par refroidissement. Paillettes brillantes peu solubles dans l'alcool et dans l'eau froide, solubles dans l'eau bouillante.

Certificat d'addition au brevet 311700 du 12 juin. — (Br. 22 juin. — 30 septembre).

Objet du brevet. — Substitution de sulfite neutre de sodium au bisulfite.

Description. — 26 kilogrammes de p-chloro-o-nitrophénol, 180 kilogrammes de sulfite et 230 litres d'eau.

Procédé pour empêcher le dégagement du fluorure de silicium dans la désagrégation des phosphates, par Montan und Industrie Gesellschaft G. M. B. H., succursale à Strehla-sur-Elbe, rep. par Baudard. — (Br. 311711. — 13 juin. — 30 septembre 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant en ce que avec l'emploi de l'acide sulfurique à 54 ou 60°Bé on ajoute du sulfate de sodium, d'ammonium ou de potassium.

Procédé de production de l'oxychlorure de phosphore, par Actien Gesellschaft für Anilin Fabrikation, rep. par Chassevent. — (Br. 311718. — 13 juin. — 30 septembre 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à faire passer un courant de chlore dans un mélange de trichlorure et de pentoxyde de phosphore.

$$3PCl^3 + P^2O^5 + 3Cl^2 = 5POCl^3.$$

Description. — *Exemple :* 100 parties de trichlorure et 34 parties de pentoxyde sont mélangées. On chauffe à 60°C. dans un vase revêtu de plomb et l'on fait passer un courant de chlore. Comme la température s'élève spontanément, il faut refroidir.

Procédé de fabrication de couleurs minérales atoxiques, par Hyvert, Ingénieur à Carcassonne. — (Br. 311742. — 18 juin. — 30 septembre 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à couvrir les couleurs minérales toxiques et particulièrement la céruse d'une enveloppe de silice en chauffant la céruse porphyrisée et hydratée après avoir reçu l'action superficielle d'un silicate alcalin et de l'acide réactif en vase clos et sous une pression supérieure à la pression de dissociation de manière à la déshydrater dans un courant de gaz comprimé.

Procédé pour élever la concentration des lessives lourdes, par Commandit Gesellschaft für den Bau von Feuerungs Verdampf und Trocken Anlagen. L. Kaufmann et Cie. rep. par Blétry. — (Br. 311776. — 14 juin. — 30 septembre 1901.)

Objet du brevet. — Procédé de concentration élevée des lessives lourdes telles que les lessives d'alcali caustique et les acides forts, caractérisé en ce que pour abaisser le point d'ébullition la lessive est répartie en minces couches sur la surface de chauffe au moyen d'un agitateur qui tourne rapidement en s'appliquant intérieurement sur la surface de chauffe de sorte que la vitesse d'évaporation se trouve augmentée La résistance du liquide est réduite aux bulles de vapeur qui se forment et la séparation des bulles de vapeur et du liquide est facilitée.

Procédé pour la fabrication de dérivés de la rhodamine, par Compagnie parisienne de couleurs d'Aniline, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 311815. — 15 juin. — 30 septembre 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à condenser les dérivés acides du métaamidophénol tels que l'acétylmétaamidophénol, la (métaoxyacétanilide) etc., avec un acide dialcoyamidooxybenzolbenzoïque pour obtenir les dialcoylrhodamines asymétriques acylées. Le meilleur agent de condensation est l'acide sulfurique concentré.

Description. — *Exemple :* 5 parties d'acide diméthylamido oxybenzoylbenzoïque sont dissous dans 40 parties d'acide sulfurique concentré à 60° B^{é}, et on ajoute à la température de 20 à 30° C. au mélange, en remuant, 2,7 p. de métaoxyacétanilide. On laisse reposer 4 à 5 heures, le produit devient rouge brun très fluorescent. On verse sur la glace en remuant, puis on sépare par filtration dans le vide ; on lave, exprime et sèche La solution alcoolique diluée est rouge éosine avec une fluorescence jaune verdâtre.

Procédé de préparation de certains composés de chrome et d'alcali, par Raison commerciale Chemische Fabrik Griesheim Electron, rep. par Armengaud aîné. — (Br. 311836. — 17 juin. — 30 septembre 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à soumettre à l'électrolyse des solutions de sels alcalins avec emploi du chrome ou de ses alliages comme anode (ou bien dans les cas où l'on emploie des sels de chrome avec une anode insoluble, par exemple du plomb) en utilisant un diaphragme ou autre moyen convenable empêchant le mélange de liqueurs respective des anodes et des cathodes et en ajoutant à la liqueur anodique ou hydroxyde ou un carbonate en quantité suffisante pour neutraliser l'acide et dans le cas d'une anode formée d'un alliage chromé, pour précipiter le métal formant l'alliage de chrome. Dans la chambre de la cathode on obtient une lessive alcaline.

(1) $$Na + H^2O = NaOH + H.$$

Dans la chambre anode il se forme de l'acide chromique libre et de l'acide sulfurique libre et du sulfate ferrique si l'on a pris du sidérochrome et une solution de sulfate de sodium. Mais ces corps donnent lieu pendant l'électrolyse aux réactions suivantes :

(2) $$2\,FeCr + 9\,SO^4 = Fe^2(SO^4)^3 + 2\,Cr(SO^4)^3,$$

(3) $$Cr(SO^4)^3 + 4\,H^2O = H^2CrO^4 + 3\,H^2SO^4,$$

(4) $CrO^4 + H^2SO^4 + 2\,CaHO$(à l'anode on ajoute du carbonate de chaux ou de la chaux) $=$
$$= CaCrO^4 + CaSO^4 + 2\,H^2O,$$

(5) $$Fe(SO^4)^3 + 3\,Ca(HO)^2 = Fe^2(OH)^6 + 3\,CaSO^4,$$

(6) $$CaCrO^4 + Na^2SO^4 = Na^2CrO^4 + CaSO^4.$$

Les impuretés passent dans le précipité et sont filtrées.

Description. — *Exemple* : Dans une cuve électrique séparée en deux compartiments l'un anodique et l'autre cathodique on suspend une anode de ferrochrome et une cathode en fer. Le compartiment cathodique est rempli d'une solution saturée de sulfate sodique et celui de l'anode contient une solution de 25 % de sulfate sodique à laquelle on ajoute une quantité convenable de chaux hydratée capable de neutraliser 100 grammes d'acide chromique par litre et de précipiter la quantité correspondante. La tension est d'environ 2,5 à 3 volts et l'intensité du courant de 1,5 à 2 ampères par mètre carré. Lorsque la concentration de l'acide chromique est amenée à 100 grammes par litre environ, on fait écouler la solution et l'on sépare l'hydroxyde de fer par filtration. On évapore pour faire cristalliser le chromate de sodium. On fait de même évaporer la solution cathodique lorsque la concentration atteint 50 à 60 grammes de lessive de soude par litre, on la ramène dans la chambre de la cathode.

Le Propriétaire-Gérant : Dr G. QUESNEVILLE.

SAINT-AMAND (CHER). — IMPRIMERIE SCIENTIFIQUE ET LITTÉRAIRE, BUSSIÈRE.

BREVETS PRIS A BERLIN, LONDRES, ETC.

Analysés par MM. Bach et Jandrier

MÉTALLURGIE. — MÉTAUX

Soudure de zinc, de cadmium et de mercure. Gustave Rolka, à Bremerwörde. — (Br. allemand 127947, du 25 décembre 1900.)

La soudure se compose de zinc, de cadmium et de mercure — les proportions de ces métaux ne sont pas indiquées — et sert à souder l'aluminium et ses alliages.

Procédé pour le nickelage d'objets métalliques par frottement. Emile Jasset et Arthur Cinqualbre, à Paris. — (Br. allemand 128863, du 30 décembre 1900.)

Les objets métalliques bien nettoyés sont munis d'un enduit de cuivre. A cet effet, on les humecte avec une solution contenant pour 1 000 parties d'eau, 200 parties de sulfate de cuivre et 50 parties d'acide sulfurique. Sur cet enduit de cuivre, on fixe la couche de nickel en étendant sur l'objet, au moyen d'un linge, une solution formée de 1 000 parties d'acide chlorhydrique, 60 parties de nickel, 30 parties d'étain et 10 parties de fer. On plonge ensuite le linge mouillé dans de la poudre de zinc et l'on frotte jusqu'à ce qu'il se forme une couche uniforme de nickel. Pour avoir un dépôt de nickel de l'épaisseur voulue, il faut répéter toute l'opération au moins deux fois.

Procédé pour l'extraction de l'or et de l'argent par amalgamage. The International metal Extraction Company, à Denver, Colorado, Etats-Unis. — (Br. allemand 129437, du 8 janvier 1901.)

Le minerai grillé, réduit en bouillie, est traité par l'ammoniaque et le brome. Ce traitement aurait pour résultat de faciliter mieux que tout autre procédé la saponification des matières grasses qui empêchent le mercure de s'amalgamer avec les métaux précieux.

Procédé pour sulfater par voie sèche le magnésium, le nickel et le cuivre dans les minerais qui renferment ces métaux à côté du fer à l'état d'oxydes, de silicates ou de carbonates. Siemens et Halske, Actien-Gesellschaft, à Berlin. — (Br. allemand 130298, du 2 mars 1901.)

Suivant sa nature, le minerai est chauffé de 500 à 1000° et traité par un mélange éventuellement séché d'anhydride sulfureux et d'air. Si le minerai renferme, à côté du fer, deux ou plusieurs métaux à séparer par lixiviation, la température est choisie de manière à ce qu'elle soit située au-dessous du point de décomposition de l'un des sulfates et au-dessus de la température de décomposition des autres. On ne sulfate de cette manière que le métal qui peut être éliminé par lixiviation. Le même procédé est appliqué aux autres métaux, sans que le fer, dont le sulfate se décompose à une température peu élevée, soit appréciablement attaqué.

Procédé pour séparer par refroidissement les chlorures obtenus en traitant les minerais par l'acide chlorhydrique. Henri-Albert Cohn à Paris et Edmond Eisenberger, à Chêne-Bourg (Suisse). — (Br. allemand 128918, du 14 septembre 1900.)

La lessive est soumise à des congélations successives, ce qui détermine une précipitation fractionnée des substances qu'elle tient en solution. Le cuivre peut être précipité par le gaz hydrogène sulfuré qui se dégage lors du traitement du minerai par l'acide chlorhydrique.

Procédé pour séparer par refroidissement les sulfates obtenus en traitant les minerais par l'acide sulfurique. Henri-Albert Cohn, à Paris, et Edmond Eisenberger, à Chêne-Bourg (Suisse). — (Br. allemand 129900, du 17 février 1900 ; addition au br. 128918, du 14 septembre 1900.)

Précipitation fractionnée des sels de cuivre, de zinc, de nickel, etc., par congélation systématique des lessives.

Procédé pour enrichir en sulfures métalliques les minerais contenant des carbonates alcalino-terreux. Heinrich Brandhorst, à Rybnikerhammer, près Rybnik. — (Br. allemand 128487, du 30 mars 1899.)

Les minerais sont traités par une solution aqueuse d'acide sulfureux ou soumis à l'action simultanée de la vapeur d'eau et de gaz sulfureux.

Les sulfites alcalino-terreux sont éliminés soit au moyen d'un excès d'acide sulfureux, soit par des moyens mécaniques. Le premier procéde est préférable, attendu qu'il permet d'éviter une perte de sulfures métalliques.

Procédé pour traiter les poussières recueillies en faisant passer dans l'eau les gaz des hauts fourneaux dans lesquels sont fondus les minerais sulfurés contenant du zinc et du plomb. The Sulphides Reduction (New Process) Limited, à Londres. — (Br. allemand 128534, du 13 février 1900.)

L'eau contenant les poussières en suspension est concentrée et amenée dans des cuves, dans lesquelles elle laisse déposer les matières solides. Après décantation de la solution aqueuse clarifiée, le résidu est soumis à l'ébullition avec une lessive de soude ce qui amène la séparation du plomb à l'état métallique. La masse résiduaire qui contient à côté de l'alcali caustique, du zinc, de l'arsenic et de l'antimoine. Cette masse est employée pour précipiter le zinc de la solution concentrée mentionnée plus haut.

Procédé pour le traitement des matières contenant du zinc et de l'acide silicique. Alfred Dorsemagen, à Aix-la-Chapelle. — (Br. allemand 128535, du 25 décembre 1900.)

Le silicate additionné de charbon est chauffé au four électrique. Il se forme du zinc métallique et du siliciure de carbone.

Procédé pour la désagrégation des scories cuivriques contenant du zinc et du baryum. Chemische Fabrik Innerste-Thal, à Langelsheim. — (Br. allemand 128919, du 11 décembre 1900.)

Les scories en question contiennent principalement une combinaison qui répond à peu près à la formule suivante :

$$\left.\begin{matrix} ZnS \\ BaS \\ FeS \end{matrix}\right\} SiO^2$$

Pour désagréger ces scories, on les laisse couler à l'état fondu dans de l'hydrate de chaux en excès. Il se produit la réaction suivante :

$$\left.\begin{matrix} ZnS \\ BaS \\ FeS \end{matrix}\right\} SiO^2 + CaO = \left.\begin{matrix} CaS \\ BaS \\ FeS \end{matrix}\right\} SiO^2 + ZnO$$

La vapeur d'eau qui se dégage rend les scories friables.

Procédé pour obtenir des enduits de zinc brillants sur le fil de fer. Wilhelm vom Brauke, Immerterbach, près Westig. — (Br. allemand 130054, du 14 avril 1901.)

Le procédé est basé sur l'observation que les enduits de zinc refroidis à l'abri de l'air restent brillants. A la sortie du bain de zinc fondu, le fil de fer est exposé à un courant de vapeur ou de gaz inertes.

Procédé et appareil pour l'extraction de l'or de l'eau de mer. Henry Clay Bull, à Lambeth et Arthur Wolting, à Londres. — (Br. allemand 129870, du 1er février 1900.)

On sait que l'eau de mer contient de l'or et l'on admet qu'il s'y trouve à l'état d'iodure. L'eau de mer est traitée dans un récipient approprié par la chaux. Il se forme de l'iodure de calcium qui reste en solution et il se dépose de l'or. Après un nombre convenable d'opérations, l'or est retiré du dépôt formé.

Procédé et four pour l'extraction du zinc. Carlo Casoretti et Francesco Bertani, à Milan. — (Br. allemand 129889, du 13 décembre 1899.)

Le minerai grillé et mélangé de substances réductrices est d'abord chauffé dans des fours à mouffle à la température de distillation du zinc. La température est ensuite maintenue à l'aide d'un système de chauffage électrique pour assurer la distillation continue du zinc.

Pour la description du four, voir le brevet allemand.

Procédé pour la fabrication d'un acier au cobalt. Vladislas Pruszkowski, à Chodnica. — (Br. allemand 130686, du 30 juillet 1901.)

Dans un creuset en terre réfractaire, on mélange du fer très doux (fil de fer, rivers, clous noir) avec du charbon de bois pulvérisé et un oxyde métallique du groupe du chrome ou de l'oxyde titanique dans les proportions suivantes :

Pour 1 000 parties de fer doux :

	58,3	parties de charbon et	97,2	parties	d'oxyde de chrome (Cr^2O^3)
ou	58,3	»	» 103,5	»	d'acide molybdique (MoO^4H^2)
ou	46,8	»	» 82,2	»	d'acide tungstique (WO^4H^2)
ou	41,4	»	» 69,3	»	d'oxyde d'urane (HO^2)
ou	65,9	»	» 102,3	»	d'oxyde de titane (TiO^2)

Ce mélange est chauffé lentement jusqu'à fusion et la masse fondue est versée sur du sable de manière à former une plaque. Après refroidissement, la plaque est cassée en petits morceaux.

D'autre part, on fait fondre dans un creuset 1 000 parties d'acier à ressorts contenant 0,65 % de carbone avec 32,2 p. de cobalt métallique et on y incorpore, suivant le cas, l'un des alliages préparés comme il vient d'être décrit. Pour 1 000 parties d'acier, on emploie 346,1 p. d'alliage au chrome, 362,4 p. d'alliage au molybdène, 361,7 p. d'alliage au tungstène, 362,3 p. d'alliage à l'urane et 362,4 p. d'alliage au titane. Le mélange fondu est coulé dans du sable. Après refroidissement, les culots sont chauffés au rouge clair et laminés.

Acier au nickel pour la fabrication de plaques de cuirasse unilatéralement cimentés et n'exigeant qu'une seule trempe. Compagnie des Forges de Chatillon, Commentry et Neuves-Maisons, à Paris. — (Br. allemand, 130604, du 12 juillet 1901.)

L'acier contient de 5 à 6 % de nickel, au moins 0,5 % de chrome et 0,10 à 0,15 % de carbone.

Procédé de traitement des sulfures métalliques. A. Germot et H. Fiévet, à Paris. — (Br. américain 697138. — 28 mars 1901. — 1er avril 1902.)

Les sulfures qu'on veut transformer en sulfates sont mis en suspension dans un liquide acidulé, au travers duquel on fait passer un courant d'ozone.

Procédé de purification des minerais ou des solutions renfermant du zinc et d'autres métaux. Carl Steinan, à Cleveland, Ohio. — (Br. américain 697898. — 12 janvier 1901. — 15 avril 1902.)

Les solutions renfermant à l'état de chlorures du zinc et d'autres métaux tels que le fer, manganèse, cobalt, etc., sont additionnées de poudre de zinc pure ou mélangée d'oxyde de zinc, puis on sépare le fer et le manganèse, la solution ainsi purifiée est traitée par un alcali, etc.

Procédé de traitement des eaux renfermant du cuivre. A. J. Polmeteer, à Whitehall-Montana. — (Br. américain 699009. — 10 janvier. — 29 avril 1902.)

Avant d'être pompées, les eaux sont additionnées d'une solution précipitante renfermant du sulfure et de l'oxyde de calcium.

Nouvel alliage métallique. Ernst Muhrmann, à Vienne. (Br. américain 699216. — 14 août 1900. — 6 mars 1902.)

Cet alliage renferme pour 100 parties d'aluminium, de 3 à 16 parties de cuivre et de 2 à 12 parties de zinc, la quantité de zinc étant deux fois celle du cuivre (?).

Méthode humide pour l'extraction du cuivre. D. Mc Vean, à Londres. — (Br. américain 699326. — 26 décembre 1900. — 6 mai 1902.)

Les minerais sont traités par une solution renfermant du sel et de l'acide sulfurique.

Production de métaux et d'alliages. H. S. Blakmore, à Mount Vernon. N.-Y. — (Br. américain 699282. — 15 mars 1901. — 6 mai 1902.)

Ce procédé consiste à soumettre par exemple de l'oxyfluorure d'aluminium, porté à une température convenable, à l'action du carbure métallique.

Procédé d'obtention des oxydes d'étain et de plomb. C. S. Lomax-Everett, Mass. — (Br. américain 695939. — 24 juillet 1901. — 25 mars 1902.)

On maintient les métaux à l'état fondu et en couche mince dans une chambre d'oxydation, puis on fait passer un courant électrique et en même temps les métaux sont soumis à l'action d'oxydants qui entraînent hors la chambre les oxydes formés.

Nouvel alliage. Walter Rübel, à Ludwigsburgh. — (Br. américain 697544. — 2 décembre 1901. — 15 avril 1902.)

Cet alliage (?) est un aluminium phosphoreux renfermant de 4 à 7 % de phosphore.

Procédé de préparation d'alliages ou de composés de cuivre et de titane. A. J. Rossi, à New-York — (Br. américain 700244. — 10 décembre 1900. — 20 mai 1902.)

Dans un bain fondu de cuivre et d'aluminium on ajoute de l'acide titanique, puis on porte le mélange à une température suffisante pour provoquer une réaction entre l'aluminium et l'acide titanique, de façon à former de l'alumine qu'on sépare du mélange avec les impuretés qu'elle entraîne et un alliage de cuivre et de titane, ce dernier provenant de la réduction de l'acide titanique par l'aluminium.

Procédé de durcissement du cuivre. S. L. Walter et F. W. Keiner, à Ekastown Pa. — (Br. américain. — 2 novembre 1900. — 3 juin 1902.)

Au fond d'un creuset, on introduit du charbon et de l'aluminium, puis au-dessus du mélange on place du cuivre, on chauffe, le charbon en brûlant (?) dégage de l'acide carbonique qui empêche l'oxydation du cuivre, ce dernier fond et se mélange à l'aluminium en formant un alliage plus dur que le cuivre.

Procédé pour recouvrir de zinc les surfaces métalliques. Sherard Cowper-Coles, à Londres. — (Br. américain 701298. — 24 juillet 1901. — 3 juin 1902.)

On saupoudre la surface métallique à recouvrir, avec de la poudre de zinc partiellement oxydée, renfermant au moins 8 % d'oxyde de zinc, puis on chauffe en présence de carbone.

Procédé d'extraction des métaux précieux de leur minerai. Eugen Schiltz, à Johannisburg. République de l'Afrique du Sud. — (Br. américain 696274. — 27 juin 1899. — 25 mars 1902.)

Les minerais ou substances renfermant des métaux précieux sont additionnés de bioxyde de baryum, puis traités par une solution de cyanure alcalin.

Procédé d'extraction des métaux. B. Hunt, à San-Francisco. — (Br. américain 699108. — 12 juillet 1901. — 29 avril 1902.)

Les minerais pulvérisés sont lixiviés au moyen d'une solution renfermant un cyanure, de l'ammoniaque libre et un oxydant. On précipite ensuite le métal de sa solution.

Procédé d'extractions des métaux de leurs minerais ou de résidus. S. Sadtler, à Philadelphie. — (Br. américain 700563. — 11 avril. — 20 mai 1902.)

Les minerais sulfurés de zinc sont traités par une solution renfermant de l'hypochlorite de sodium et de la soude caustique, le soufre formé est séparé et le liquide électrolysé dans le compartiment cathodique d'une cellule.

Procédé de traitement des minerais et flux pour ce traitement. Anamias D. Miller, à Mount Pleasant Pa. — (Br. américains 700529 et 700530. — 13 mars 1901. — 20 mai 1902.)

Les minerais sont fondus avec un flux composé de borax, d'amiante et de permanganate de potassium.

Extraction des métaux de leurs minerais. N. S. Keith, à Arlington N. Y. — (Br. américain 700941. — 7 décembre 1901. — 27 mai 1902.)

Les minerais sont pulvérisés, grillés, puis lixiviés en se servant d'un solvant du métal qu'ils ren-

ferment. La solution obtenue est électrolysée dans une succession de cellules avec des anodes insolubles et des cathodes en multiples électriques ayant des surfaces graduellement croissantes, de façon à diminuer graduellement l'intensité du courant au fur et à mesure que le métal se dépose.

Traitement des minerais. C. G. Best, à Denver Col. — (Br. américain 701134. — 26 juillet 1991. — 27 mai 1902.)

Les minerais pulvérisés sont traités, à l'ébullition, par une solution renfermant pour cent d'eau environ 2 parties de sel, 1,25 de nitre, 1,25 d'alun et 1,50 d'acide nitrique. Après dissolution des métaux, on les précipite, de la solution, à l'état de sulfures, qu'on traite ensuite par les moyens ordinaires.

Extraction des métaux précieux de leurs minerais. J. B. de Alzugaray, à Londres. — (Br. américain 701002. — 18 mars. — 27 mai 1902.)

Les minerais broyés sont traités par une solution renfermant du chlorure de sodium, du carbonate de sodium et du cyanure de potassium, on fait passer dans la masse un mélange d'air et de vapeurs de brome et de la solution ainsi obtenue, on sépare les métaux électrolytiquement ou de toute autre façon.

Extraction des métaux précieux de leurs minerais siliceux. G. Guiraud, à Cripplecreek Color. — (Br. américain 702943. — 21 octobre 1901. — 24 juin 1902.)

Ce procédé consiste à griller les minerais avec une quantité de chlorure alcalin suffisante pour former un silicate alcalin avec la silice des minerais et à recevoir dans une chambre à part les vapeurs renfermant les chlorures des métaux précieux.

Traitement des minerais renfermant du cuivre, du plomb, de l'argent et du zinc. Carl Hœpfner, à Francfort-s/M. — (Br. américain 704639. — 27 septembre 1899. — 15 juillet 1902.)

Ce procédé consiste à lessiver les minerais avec une solution chaude plus ou moins concentrée de chlorure cuivrique.

Par refroidissement, on sépare les chlorures de plomb et d'argent, la solution cuivreuse est traitée par le chlore et peut de nouveau être employée au lessivage.

Procédé d'extraction du cuivre et du nickel des composés sulfurés. Carl Hœpfner, à Francfort-s/M. — (Br. américain 704640. — 27 juillet 1900. — 15 juillet 1902.)

Les minerais des mattes sulfurées de cuivre et de nickel sont grillés et oxydés, le sulfate de cuivre est extrait par lixiviation et transformé en chlorure cuivrique par addition de sel et en chlorure cuivreux par l'acide sulfureux, ce chlorure cuivreux est employé à dissoudre les sels de nickel, le chlorure cuivreux et le sulfite de sodium sont séparés de la liqueur par refroidissement et le nickel est précipité par la chaux à l'état d'oxyde.

Procédé de traitement des minerais renfermant de l'antimoine. J. P. Van der Ploeg, à La Haye — (Br. américain 702153. — 25 juin 1901. — 10 juin 1902.)

Les minerais pulvérisés sont additionnés de chaux, d'un sulfate alcalin et d'eau, de façon à obtenir une solution renfermant, sans qu'il soit nécessaire de chauffer ou d'opérer sous pression, les sulfites doubles solubles très convenables pour l'électrolyse. L'antimoine est séparé électrolytiquement de la solution qui, appauvrie, est renvoyée sur le minerai pour une nouvelle extraction.

Traitement des eaux cuivreuses. A. Polmeteer, J. Mitch et A. Dygert, à Butte Mont. — (Br. américain 702244. — 31 mars. — 10 juin 1902.)

On précipite le cuivre des eaux qui en renferment au moyen d'une solution renfermant du sulfure de calcium et un excès de chaux.

Procédé de traitement des sulfures métalliques. C. A. Stevens, à New-York. — (Br. américain 702047. — 26 août 1901. — 10 juin 1902.)

Les minerais sulfurés pulvérisés sont traités par l'ammoniaque, puis soumis à un courant d'oxygène et lixiviés. L'opération est répétée jusqu'à épuisement.

Procédé pour détruire les oxydes sur la surface des pièces de fer et d'acier. A. K. Eaton, à Brooklyn, N.-Y. — (Br. américain). — 10 septembre 1900. — 10 juin 1902.)

Les pièces à désoxyder sont traitées par une solution susceptible de réduire les oxydes supérieurs et dissoudre les oxydes inférieurs, on emploie, par exemple, une solution renfermant du sulfate stanneux et du bisulfite de sodium.

Procédé de traitement des minerais de zinc pauvres. Jules L. Babé et A. Tricart, à Paris. — (Br. américain 702764. — 29 juin 1900. — 17 juin 1902.)

Les minerais pulvérisés sont, après addition de charbon et de carbonate de soude, transformés en briquettes que l'on chauffe, les vapeurs dégagées sont condensées elles sont constituées en majeure partie par de l'oxyde de zinc qu'on additionne de carbonate de soude et de charbon. Le mélange est ensuite chauffé environ 2 heures, de 800 à 1 000°.

Procédé d'extraction des métaux de leurs minerais sulfurés. J. Swinburne et E. A. Ashcroft, à Londres. — (Br. américain 695126. — 8 décembre 1899. — 11 mars 1902.)

Ce procédé consiste à faire passer un courant de chlore dans un bain de chlorures fondus renfermant les minerais en suspension.

Procédé d'extraction des métaux de leurs minerais sulfurés. Electrochemical Co, à Jersey City. — (Br. américain 695306. — 29 juin 1901. — 11 mars 1902.)

Les minerais sont grillés avec des bisulfates de métaux alcalins de manière à former des sulfates de zinc et de plomb et de l'acide sulfureux qu'on transforme en acide sulfurique. En traitant par l'eau le pro-

duit du grillage, on obtient une solution de sulfate de zinc et de sulfates alcalins, tandis que le plomb reste à l'état de sulfate insoluble. Par une addition d'hydrate de baryte ou sulfate de zinc, on obtient un précipité d'hydrate de zinc et de sulfate de baryte. Il semble fort douteux que cette opération puisse être rémunératrice.

Procédé de traitement de l'acier. Thomas Andrew et T. K. Bellis, à Londres. — (Br. américain 695264. — 13 décembre 1900. — 11 mars 1902.)

Ce procédé consiste à plonger dans un bain d'hydrogène de l'acier préalablement chauffé, de façon à ouvrir les pores et expulser dans une certaine mesure le carbone, on élève ensuite la température, puis refroidit brusquement.

Procédé de durcissement du cuivre ou de ses alliages. Aztec tempered Copper Co, à Seattle Wash. — (Br. américain 696271. — 12 août 1901. — 25 mars 1902.)

Ce procédé consiste à chauffer le métal pendant un temps à une température déterminée, puis à le saupoudrer de soufre et le plonger alors dans un bain de sulfate de cuivre, on le réchauffe ensuite, puis abandonne au refroidissement.

Production d'acier. G. H. Clamer, à Philadelphie Pen. — (Br. américain 696092. — 3 novembre 1900. — 25 mars 1902.)

On chauffe un mélange formé de minerais (oxyde de fer), de fer carburé, de flux et de siliciure de fer. Le silicium s'unit à l'oxygène de l'oxyde de fer et est séparé au moyen du flux présent, tandis que le fer du minerai, celui du siliciure et le fer carburé se mélangent pour former de l'acier.

PRODUITS CHIMIQUES

Procédé pour purifier les masses filtrantes finement divisées. E. Köppelmann, à Baltimore. — (Br. allemand 127832, du 3 juillet 1900.)

Les masses filtrantes sont purifiées par l'action combinée de l'air comprimé et de l'eau sous pression ou de la vapeur.

Procédé pour fabriquer des véhicules résistants pour substances catalytiques. Hermann Neuendorff, à Berlin. — (Br. allemand 127846, du 28 octobre 1899.)

Ces véhicules sont formés par les sulfates alcalino-terreux et s'obtiennent en traitant les sels de baryum, de calcium ou de strontium à la température élevée par l'acide sulfureux, l'air et la vapeur d'eau, soit par les vapeurs d'acide sulfurique.

Procédé pour fabriquer l'acide sulfurique par le procédé de contact. E. de Haen, à Hanovre-List. — (Br. allemand 128616, du 23 mars 1900.)

Le procédé est basé sur l'emploi de composés de vanadium, notamment d'acide vanadique, comme substance de contact. Même après un long usage, l'acide vanadique ne perd pas ses propriétés catalytiques.

Procédé pour obtenir du cyanure fondu purifié. Stassfurter Chemische Fabrik vormals Vorster et Grüneberg Actiengesellschaft, à Stassfurt. — (Br. allemand 128360, du 19 septembre 1900.)

Le cyanure brut en morceaux ou en cristaux est introduit dans un creuset profond qui est séparé par un filtre en forme de tamis en deux compartiments. En fondant, le cyanure brut qui remplit le compartiment supérieur, s'écoule dans le compartiment inférieur en laissant sur le filtre les impuretés qui le souillent. Au fur et à mesure que le cyanure entre en fusion, on introduit dans le creuset de nouvelles charges de cyanure brut, de manière à protéger le sel fondu contre l'action de l'air.

Procédé pour la fabrication de bichromates alcalins. Francis-André Spence, David-Dick Spence, Arthur Shearer et Thomas-John-Ireland Graig, à Manchester, Angleterre. — (Br. allemand 128194, du 1er juillet 1900.)

Un mélange fondu de quantités équivalentes de chromate de chaux et de chromate alcalin, est dissous dans l'eau et traité par l'acide carbonique et l'ammoniaque, jusqu'à ce que la totalité de la chaux soit transformée en carbonate. On sépare les substances précipitées et l'on fait bouillir la solution pour décomposer le chromate d'ammoniaque formé et chasser l'ammoniaque. On obtient alors un bichromate alcalin.

Procédé de traitement des lessives sulfitiques provenant de la fabrication de la cellulose. L. J. Dorenfeldt, à Wolfach, Bade. — (Br. allemand 129227, du 14 février 1900.)

Le résidu de calcination des lessives est dissous dans l'eau et traité par un courant d'acide carbonique jusqu'à formation de bicarbonate alcalin.

Le bicarbonate de soude ainsi formé est traité par le bisulfite de soude en quantité suffisante pour former le monosulfite de soude et mettre en liberté l'acide carbonique, qui sert à saturer le résidu de calcination.

Le sulfite obtenu est transformé en bisulfite par l'action de l'acide sulfureux. On peut aussi calciner le résidu en présence de carbonate de chaux et saturer la lessive obtenue par l'acide carbonique pour convertir le carbonate de soude et le sulfure de sodium en bicarbonate.

Dispositif pour la transformation du nitrate de baryte en un oxyde de baryum qui se prête à la fabrication du bioxyde de baryum. Paul Martin, à Paris. — (Br. allemand 128500, du 30 décembre 1900.)

Les mouffles, dans lesquels on calcine le nitrate de baryte, sont munis d'un fond métallique étanche qui permet de chauffer à une température très élevée sans que les matériaux en fusion suintent à travers les interstices.

Procédé pour l'obtention de substances de contact poreuses pour procédés catalytiques. Actiengesellschaft für Zink-Industrie, vormals Wilhelm Grillo, à Oberhausen, et Max Schrœder, à Düsseldorf. — (Br. allemand 128554, du 2 avril 1901.)

On fait passer un courant de gaz chauds à travers la masse qui sert de véhicule à la substance de contact fondue dans son eau de cristallisation ou délayée dans l'eau.

On obtient ainsi des produits suffisamment résistants et en même temps très poreux. Pour la description de l'appareil, voir le brevet original.

Procédé pour concentrer les lessives de densités élevées. Commandit Gesellschaft für den Bau von Feuerungs-Verdampf-und Trocken-Anlagen, L. Kaufmann et Cie, à Aix-la-Chapelle. — (Br. allemand 129871, du 25 août 1900.)

Le procédé consiste à faire circuler rapidement la lessive en couche mince sur la surface chauffée au moyen d'un agitateur qui touche presque à cette surface. De cette manière, on augmente la vitesse de l'évaporation, on diminue la résistance que le liquide offre au passage des bulles de vapeur et on facilite le dégagement de la vapeur.

Procédé pour l'obtention du chlorure de sulfuryle. Dr A. Wohl et Otto Ruff, à Charlottenburg. — (Br. allemand 129862, du 16 mars 1901.)

On chauffe de l'acide chlorosulfonique en présence de substances de contact — mercure, étain, antimoine ou leurs sels.

Procédé pour la fabrication continue de chloroforme. Jules Adolf Hesson, à Caen, Calvados. — (Br. allemand 129237, du 24 juillet 1900.)

Le procédé est basé sur l'observation faite par l'inventeur que l'alcool préalablement chloré et chauffé ensuite avec le chlorure de chaux et un alcali fournit du chloroforme très pur et avec un excellent rendement.

Pour la fabrication, on se sert d'un récipient chauffable et divisé par des parois en plusieurs compartiments communiquant par le bas et au haut de tubes de trop-plein. Les compartiments sont alimentés de réactifs, de façon à réaliser le principe de courants opposés.

Procédé pour l'obtention directe d'hydrosulfite de zinc solide et peu soluble. Farbwerke vorm. Meister, Lucius et Brüning, à Höchst-s/M. — (Br. allemand 130403, du 13 mars 1901.)

On traite les sulfites par la poudre de zinc et un acide en présence d'une quantité d'eau telle que le mélange renferme plus de 20 $^0/_0$ d'acide sulfureux.

Procédé pour le briquetage du cyanure de potassium. Stassfurter Chemische Fabrik vormals Vorster et Grüneberg, Actiengesellschaft, à Stassfurt. — (Br. allemand 129863, du 8 juin 1901.)

Le cyanure de potassium pulvérulent est additionné de cyanure de sodium et pressé dans des moules. Le cyanure de sodium sert de liant.

Procédé pour l'obtention de cyanure de sodium anhydre au moyen de solutions aqueuses de ce sel. Stassfurter Chemische Fabrik vormals Vorster et Grüneberg, Actiengesellschaft, à Stassfurt. — (Br. allemand 130284, du 19 mai 1901.)

Lorsqu'on évapore une solution de cyanure de sodium en présence de cyanure de potassium, il se dépose un mélange de sels exempt d'eau de cristallisation

On peut ainsi avoir un produit qui contient 40 $^0/_0$ de cyanogène.

Procédé pour l'extraction du chlorure de baryum des scories de cuivres contenant du zinc et du baryum. Chemische Fabrik Innerste Thal, à Langelsheim. — (Br. allemand 129063, du 25 novembre 1900.)

Les scories sont calcinées avec de la chaux et du charbon et, après la distillation du zinc, le résidu est traité par une lessive de chlorure de magnésium en quantité telle que, par le grillage, le sulfure de baryum seul est transformé en chlorure de baryum, tandis que le sulfure de fer n'est pas attaqué. Après grillage, le résidu est épuisé par l'eau.

Procédé pour l'obtention continue d'acide carbonique et de chaux au moyen du carbonate de chaux. Gustav-Moritz Westman, à New-York. — (Br. allemand 130258, du 12 juin 1900.)

On fait circuler un courant de vapeur d'eau et d'acide carbonique à travers le four à chaux et on élimine une partie de l'acide carbonique au fur et à mesure que la quantité de ce gaz dans le courant augmente.

La chaleur des gaz est utilisée pour vaporiser l'eau.

Procédé pour l'incinération de substances organiques et des résidus liquides contenant des sels inorganiques. Jacob Szamek, à Budapest. — (Br. allemand 130665, du 22 mai 1901.)

Les résidus liquides sont mélangés de matières susceptibles de s'imbiber et combustibles (sciure de bois, tourbe, déchets de liège) et incinérés.

Procédé pour la réduction des manganites de baryum connus sous le nom de « psilométanes » en vue de l'obtention de carbure de baryum et de manganèse métalliques. — (Br. allemand 130664, du 24 octobre 1900.)

Les psilométanes éventuellement grillés sont additionnés de charbon et soumis à l'action d'une température élevée.

Procédé pour l'obtention de tartrate diméthylénique. — (Br. allemand 130346, du 3 avril 1901.)

Ce produit s'obtient par l'action de l'aldéhyde formique ou de son polymère sur l'acide tartrique en présence d'un agent de condensation autre que l'acide chlorhydrique. Il a pour formule :

```
CO. CH. CH. CO
|    |   |   |
O    O   O   O
 \  /     \  /
 CH²       CH²
```

Procédé pour l'obtention d'acide acétique au moyen de vinaigre de bois brut. Dr Gustav Glock, à Berlin. — (Br. allemand 130439, du 20 juillet 1901.)

On sépare le goudron par l'addition de bisulfites alcalins et on soumet le produit à la distillation fractionnée. L'emploi de bisulfites offre cet avantage que ces sels ne cristallisent pas comme les sels neutres avec de l'acide acétique de cristallisation.

Procédé pour la production de composés organiques complexes contenant de l'oxyde chromique. Dr Gustav Eberle, à Stuttgart. — (Br. allemand 130678, du 18 février 1899 ; addition au brevet 119042, du 25 décembre 1898.)

A la place de la glycérine, on peut soumettre des hydrates de carbone à l'oxydation partielle par l'acide chromique. La quantité d'acide à ajouter pour rendre le produit soluble ne doit constituer qu'une petite fraction de la quantité équivalente à l'oxyde chromique formé.

Procédé pour obtenir des composés oxygénés neutres sulfurés et appartenant au groupe d'oxydes ou de sulfures de dialphylènes au moyen d'hydrocarbures. Actiengesellschaft für Theer-und Erdölindustrie, à Berlin. — (Br. allemand 130679, du 21 février 1901.)

En faisant fondre des hydrocarbures du goudron de houille avec de la potasse caustique, l'on obtient des composés phénoliques qui se forment par l'action de la potasse caustique sur l'oxyde de diphénylène :

$$\begin{matrix} C^6H^4 \\ | \\ C^6H^4 \end{matrix} \!\!> O + 2\,KOH = \begin{matrix} C^6H^4.\,OK \\ | \\ C^6H^4.\,OH \end{matrix} + H^2O.$$

Pour retirer ces composés oxygénés, on épuise par l'eau le produit fondu, sans éliminer les hydrocarbures non décomposés qui surnagent, et l'on précipite la solution aqueuse par un acide.

Procédé pour la production de phtalylhydroxylamine. Basler Chemische Fabrik, à Bâle. — (Br. allemand 130680, du 22 janvier 1901.)

On chauffe de l'anhydride phtalique avec une solution aqueuse ou alcoolique étendue d'hydroxylamine. En opérant en présence d'eau, on évite la formation d'éther phtalique comme produit accessoire.

Procédé pour la production de phtalylhydroxylamine. Basler Chemische Fabrik, à Bâle. — (Br. allemand 130681, du 7 mai 1901 ; addition au brevet 130680, du 22 janvier 1901.)

On peut aussi obtenir de la phtalylhydroxylamine en faisant agir à froid l'anhydride phtalique sur une solution d'hydroxylamine dans le carbonate de soude, acidulant la solution par un acide minéral et chauffant à 50°. Il se forme d'abord le sel sodique de l'acide amidohydroxyphtalique. Si l'on acidule à froid, cet acide se sépare sans se décomposer. A 50°, il fournit de la phtalylhydroxylamine.

Procédé pour hydrater la chaux vive et les oxydes analogues. Gebrüder Forstreuter, à Oschersleben. — (Br. allemand 130501, du 23 octobre 1900.)

La vapeur d'eau qui se forme lors de l'hydratation de la chaux est condensée et retombe dans le récipient.

Procédé pour séparer de l'alcool orthonitrobenzylique d'avec l'alcool orthochlorobenzylique. Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, à Griesheim. — (Br. allemand 128998, du 20 mars 1901.)

Au lieu de distiller le mélange dans un courant de vapeur d'eau, on le distille dans le vide.

Procédé pour obtenir des sels des composés acétylés des acides amidosulfoniques appartenant à la série de la benzine et de la naphtaline. Farbwerke vorm. Meister, Lucius et Brüning, à Höchst-s/M. — (Br. allemand 129000, du 7 avril 1899.)

Les acides amidosulfoniques et amidocarboniques de la série de la benzine et de la naphtaline peuvent être transformés en dérivés acétylés par l'action de l'anhydride acétique. Les acides sont employés en solution ou suspension aqueuse. Ont été traités de cette manière les acides : sulfanilique, métanilique, orthotoluidinesulfonique, paratoluidinesulfonique, ortho, méta et paramidobenzoïques, paramidosalicylique, ortho et paramidophénolsulfoniques, α-naphtylaminesulfoniques, α-naphtylaminedisulfoniques, β-naphtylaminesulfoniques, β-naphtylaminedisulfoniques, amidonaphtosulfoniques, méta et paraphénylènediaminosulfoniques, métatolylènediaminosulfonique.

Appareil pour la production d'acide sulfurique concentré. W. R. Quinan, à Pinole, Californie. — (Br. américain 699011. — 3 juillet 1899. — 29 avril 1902.)

Procédé d'obtention d'acide chlorhydrique. Edw. Hart, à Easton Pa. — (Br. américain 698704. — 5 novembre 1901. — 29 avril 1902.)

Ce procédé consiste à chauffer en présence d'eau ou de vapeur un mélange de chlorure de sodium et de pyrosulfate de sodium ou de chlorure de sodium et d'acide sulfurique, de façon à former d'abord du pyrosulfate et du bisulfate de sodium.

Procédé d'obtention de cyanures alcalins. J. D. Darling, à Philadelphie. — (Br. américains 698462, 698463 et 698464, accordés le 29 avril 1902.)

On chauffe un mélange d'oxyde alcalin et de charbon en même temps qu'on le traite par l'azote. Il se produit un charbon cyané que l'on traite, soit par l'ammoniaque et un métal alcalin, soit par le gaz ammoniac, soit encore par une amide.

Production de vert de Paris. R. Franchot, à Niagara Falls. — (Br. américain 698696. — 17 août 1901. — 29 avril 1902.)

Dans une cuve à diaphragme on électrolyse avec une anode de cuivre une solution renfermant un acétate et de l'acide arsénieux.

Procédé d'obtention d'anhydride sulfurique. Farbwerke, autrefois Meister, Lucius et Brüning, à Höchst-s/M. — (Br. américain 700512. — 6 mars. — 20 mai 1902.)

Ce procédé consiste à faire arriver les gaz refroidis provenant de la combustion des pyrites sur des pyrites grillées renfermant du sulfate de fer. L'acide sulfureux se fixe sur la pyrite, d'où on peut ensuite le séparer sous forme d'anhydre sulfurique par chauffage.

Appareil pour l'obtention d'acide sulfurique. Amédée Sébillot, à Paris. — (Br. américain 700249. — 20 décembre 1900. — 20 mai 1902.)

Cet appareil se compose d'une tour en briques renfermant de la pierre ponce et de l'amiante et dans la partie supérieure du platine spongieux. L'appareil est pourvu de régulateurs pour l'admission d'air et d'acide sulfureux.

Composés organiques de zinc. Farbenfabriken, à Elberfeld. — (Br. américain 698694. — 29 octobre 1901. — 29 avril 1902.)

Au moyen de gélatose et de chlorure de zinc, on obtient des composés qui, à l'état sec, se présentent sous la forme de poudres amorphes jaunâtres, solubles dans l'eau, solubles dans l'alcool dilué ou l'acide acétique dilué et insolubles dans l'éther, le benzène et le chloroforme.

Acide méthylène citrique et procédé d'obtention. Chemische Fabrik auf Actien, à Berlin. — (Br. américain 699422. — 29 octobre 1901. — 6 mai 1902.)

Cet acide est obtenu en faisant réagir sur l'acide citrique la formaldéhyde ou un de ses polymères.

Le nouvel acide se présente sous la forme d'une poudre blanche cristalline fusible à 208° C., difficilement soluble dans l'eau froide, mais facilement dans l'eau chaude.

Tartrate diméthylénique et procédé de préparation. Chemische Fabrik auf Actien, à Berlin. — (Br. américain 699423. — 29 octobre 1901. — 6 mai 1902.)

Ce produit est obtenu en faisant réagir l'aldéhyde formique sur l'acide tartrique en présence d'un déshydratant.

Il se présente sous la forme de fines aiguilles fusibles à 120° C., facilement solubles dans l'alcool, l'acétone et le chloroforme.

Ethers alkylés des alcaloïdes carboxylés du quinquina. Vereinigte Chininfabriken, à Francfort-s/M. — (Br. américain 701523. — 8 janvier. — 3 juin 1902.)

Ces éthers sont obtenus en faisant, par exemple, réagir sur l'alcaloïde un éther alkylé de l'acide éthylcarbonique.

Procédé d'obtention des cyanures. G. Ottermann, à Vienne. — (Br. américain 701604. — 15 février 1901. — 3 juin 1902.)

On obtient des cyanures en faisant réagir les gaz provenant de la distillation des gadoues, d'abord sur des substances neutres chauffées, puis sur des substances charbonneuses et enfin sur un mélange chauffé de charbon et de carbonate alcalin.

Appareil pour l'obtention de cyanures alcalins. G. Craig, à Glasgow. — (Br. américain 695037. — 2 janvier 1901. — 11 mars 1902.)

Cet appareil permettrait, au moyen d'ammoniac liquide, de transformer en cyanure certains produits renfermant du cyanogène.

Procédé de préparation d'acide chlorhydrique et de sulfate de sodium. K. Oehler Anilin et Anilinfarben. Fabrik, à Offenbach-s/M. — (Br. américain 702877. — 12 février. — 17 juin 1902.)

Ce procédé, dont la nouveauté nous échappe, consiste à mélanger en proportions équimoléculaires du sel marin et du bisulfate de sodium, puis à amener le mélange à une température d'environ 400° C.

Procédé de séparation des sulfates alcalins des solutions mixtes qui les renferment. Carl Hœpfner, à Francfort-s/M. — (Br. américain 704036. — 27 septembre 1899. — 8 juillet 1902.)

Ce procédé consiste à refroidir la solution concentrée renfermant les sulfates en la faisant couler dans une solution froide de chlorures.

Procédé de préparation d'oxyde blanc d'antimoine. A. S. Plews, à Londres. — (Br. américain 704367. — 15 février. — 8 juillet 1902.)

Les minerais d'antimoine, concassés et grillés, sont portés au rouge au moyen d'un combustible ne dégageant pas de fumée et de telle sorte que la flamme soit tantôt oxydante, tantôt réductrice. Les vapeurs d'antimoine sont entraînées par un courant de vapeur surchauffée et reçues dans une chambre de condensation.

Production de vapeurs d'aldéhyde formique. J. A. Trillat, à Paris. — (Br. américain 704490. — 27 juin 1900. — 8 juillet 1902.)

La solution aqueuse d'aldéhyde formique est additionnée d'une solution neutre pour l'aldéhyde et ayant un point d'ébullition plus élevée, solution de chlorure de sodium, par exemple.

Procédé de préparation de l'acide sulfurique par électrolyse d'une solution d'acide sulfureux. Ampere Electrochemical Co, à Jersey City, N.-Y. — (Br. américain 704831. — 1er juin 1901. — 15 juillet 1902.)

On fait arriver de l'acide sulfureux à l'anode poreuse d'une cuve électrolytique remplie d'eau en maintenant à la cathode un courant d'une densité telle que l'acide sulfureux ne peut pas arriver jusqu'à elle, on favorise, d'autre part, le dégagement d'hydrogène pour qu'il ne réagisse pas sur l'acide sulfureux.

Appareil pour le refroidissement et l'absorption de l'anhydride sulfurique. New-Jersey zinc Co. — (Br. américain 695180. — 23 août 1900 — 11 mars 1902.)

Procédé d'obtention de soude caustique. Hans A. FRASCH, à New-York. — (Br. américain 697665. — 6 janvier. — 15 avril 1902.)

A une solution de chlorure de sodium saturée d'ammoniac on ajoute de l'hydroxyde de nickel, il se forme du chlorure double de nickel et d'ammonium et de la soude caustique. Le chlorure double est dissous dans l'eau, puis décomposé par la chaux, on récupère ainsi l'ammoniaque par distillation et l'oxyde de nickel est séparé par filtration du chlorure de calcium qui a pris naissance.

Purification des saumures. G. N. VIS, à Schweizerhalle, Suisse. — (Br. américain 698341. — 15 février 1901. — 22 avril 1902.)

La saumure est additionnée de chaux, de sulfate de sodium et de sulfate d'ammonium, on la traite ensuite par l'acide carbonique, filtre et concentre. On obtient ainsi du sel exempt de sulfate de calcium. Les eaux-mères renferment du sulfate d'ammoniaque et rentrent dans la fabrication.

Procédé de préparation d'un mélange riche en peroxyde de magnésium. Franz FUHRMANN, à Berlin. — (Br. américain 698399. — 7 janvier. — 22 avril 1902.)

Ce procédé consiste à dissoudre dans l'eau un sel de magnésium, puis à ajouter graduellement à la solution refroidie le sel correspondant d'ammonium et du peroxyde de sodium.

La réaction achevée, on ajoute à la masse de l'alcool qui forme un précipité qu'on sépare du liquide et sèche à basse température, on le pulvérise ensuite, lave de nouveau et sèche.

Purification de l'acide sulfureux. E. RAYNAUD, à Spy, et L. PIERRON, à Jette Saint-Pierre, Belgique. — (Br. américain.)

On purifie l'acide sulfureux par condensation et expansion successives. Le gaz sulfureux traverse des colonnes remplies de matériaux poreux, naturels ou artificiels. Il y est absorbé et par conséquent comprimé.

En chauffant les colonnes, le gaz se dilate et devient libre.

ELECTROCHIMIE

Procédé pour la préparation électrolytique des hydrosulfites. Dr Albert FRANK, à Charlottenburg. — (Br. allemand 129861, du 2 juillet 1899.)

Comme liquide cathodique, on emploie une solution aussi neutre que possible de bisulfite de soude et comme liquide anodique, une solution alcaline ou une solution d'un sel qui à l'électrolyse envoie un ion basique à la cathode. De cette manière on évite une perte de courant par décomposition secondaire de l'acide hydrosulfureux libre.

Procédé et appareil pour la production de carbures. Jules d'ORLOWSKY et DOUCHAN DE BULITCH, à Paris. — (Br. allemand 129226, du 20 décembre 1900.)

On réduit par électrolyse ou autrement un oxyde de métal ou de métalloïde, et on laisse couler le métal ou métalloïde amené à l'état de fusion dans un hydrocarbure approprié, préalablement chauffé. Sous l'action de la température élevée, l'hydrocarbure se décompose en hydrogène et carbone. Celui-ci s'unit au métal ou au métalloïde pour former un carbure. Pour l'appareil, voir le brevet.

Procédé pour la fabrication électrolytique du fluor. SOCIÉTÉ POULENC FRÈRES et Maurice MESLANS, à Paris. — (Br. allemand 129825, du 27 juin 1900.)

L'espace cathodique est séparé de l'espace anodique par une paroi métallique (en cuivre) qui, au-dessous du niveau de l'électrolyte, est percée de trou et forme diaphragme relié au pôle positif. Un certain nombre de cellules anodiques en métal est placé dans une grande caisse qui sert de cellule cathodique. Celle-ci est munie d'isolateurs en caoutchouc. Les cellules sont munies de tubes pour le dégagement du fluor.

Procédé pour la réduction des corps aromatiques nitrés en amines. C. F. BÖEHRINGER et FILS, à Waldhof, à Mannheim. — (Br. allemand 130742, du 15 mai 1901.)

On effectue la réduction électrolytique des corps aromatiques nitrés en soumettant les amines en solution alcaline à l'action du courant électrique au moyen d'une cathode en cuivre ou cuivrée, avec ou sans addition de cuivre en poudre.

Procédé pour la réduction des corps aromatiques nitrés en amines. C. F. BÖEHRINGER et FILS, à Waldhof, près Mannheim. — (Br. allemand 131404, du 1er août 1901 ; addition au brevet 130742, du 15 mai 1901.)

On obtient facilement des amines aromatiques par voie électrolytique en réduisant les corps nitrés correspondants au moyen de cathodes métalliques en présence de cuivre en poudre ou de sels de cuivre.

Procédé pour la production de plaques de plomb spongieux par la réduction électrolytique de plaques de peroxydes de plomb. John IRVING COURTENAY, à Londres. — (Br. allemand 130809, du 23 décembre 1900.)

On prépare au moyen de charbon et d'oxyde de plomb une pâte que l'on moule en plaques. Dans ces plaques, le carbone est oxydé par voie électrolytique, et les plaques de peroxyde de plomb sont soumises à la réduction électrolytique dans l'acide sulfurique étendu.

Procédé pour l'obtention de tuyaux homogènes en sulfure de cuivre pour éléments thermoélectriques. Eugène HERMITE et Charles FRIEND COOPER, à Paris. — (Br. allemand 129563, du 1er janvier 1901).

Des tiges de cuivre sont soumises à l'action de la vapeur de soufre, ce qui a pour résultat de transformer la partie extérieure de ces tiges en sulfure de cuivre. En éliminant les parties centrales de ces tiges, on obtient des tuyaux en sulfure de cuivre.

Procédé électrolytique pour l'extraction de l'étain. Ernest Quintaine à Argenteuil. — (Br. américain 699012. — 24 avril 1900. — 29 avril 1902.)

Les déchets de fer blanc constituent l'anode, et plongent dans un bain de nitrate d'étain additionné de chlorure d'ammonium et de chlorure d'étain.

Traitement électrolytique des solutions salines. C. J. Reed, à Philadelphie. — (Br. américain 699414 et 699415, 1er août 1901. — 6 mai 1902.)

On se propose d'obtenir du chlore et de la soude caustique. L'électrolyse s'effectue au moyen d'une cathode de mercure et l'amalgame formé est à son tour électrolysé dans des cellules oxydantes.

Appareil pour l'électrolyse de substances en fusion ignée. Ch. Koepper et G. Scholl, à Philadelphie. — (Br. américain 699851. — 29 août 1898. — 13 mai 1902)

Appareil pour l'électrolyse et la production de certains sels susceptibles de fournir du chlore. G. J. Atkins, à Londre. — (Br. américain 699907. — 17 août 1901. — 13 mai 1902.)

Production du zinc par électrolyse. Ludwig Mond, à Londres. — (Br. américain 701215 et 701216. — 12 août 1902. — 27 mai 1902.)

Le zinc est déposé électrolytiquement sur diverses cathodes et au fur et à mesure de son dépôt le métal est soumis à une friction transversale et longitudinale.

Obtention de produits chimiques au four électrique. Edw. R. Taylor, à Penn Yan. N.-Y. — (Br. américain 702117. — 6 octobre 1900. — 10 juin 1902.)

C'est surtout la production de sulfure de carbone qui est visée dans ce brevet qui renferme de nombreuses revendications.

Procédé de production de soude caustique. Moore électrolytic C°, à Portland Me, et Boston. — (Br. américain 703289. — 30 avril 1900. — 24 juin 1902.)

Ce procédé est basé sur l'électrolyse d'une solution de chlorure ou de sulfite alcalin. L'opération s'effectue dans une cuve à diaphragme, la cathode ne baigne pas dans la solution mais est entourée d'une enveloppe gazeuse.

Appareil pour la décomposition électrolytique des sels alcalins. Gilmour Alkali Manufacturing Syndicate, à Glasgow. — (Br. américain 695302. — 29 avril 1901. — 11 mars 1902.)

Cet appareil est destiné à l'électrolyse des solutions salines. La couche de mercure qui sert d'électrode est mise en mouvement par la pression exercée sur elle par la solution d'alcali caustique.

Appareil pour la production de chlore et d'alcalis par électrolyse. H. Dakin à Boston. — (Br. américain 695033. — 26 avril 1900. — 11 mars 1902.)

Le texte du brevet est accompagné d'un dessin sans lequel la description ne peut se faire.

Procédé pour la récupération électrolytique des métaux. H. A. Frarsch, à Hamilton-Canada. — (Br. américain 697831. — 7 mars 1901. — 15 avril 1902.)

Dans une cellule diaphragmée on introduit dans le côté cathode une solution ammoniacale de chlorure double de nickel et d'ammonium. Du côté de l'anode qui est soluble et formée de différents métaux on introduit une solution de sel. Le nickel se dépose sur la cathode, tandis que l'anode se dissout en donnant des chlorures de métaux qui la compose.

Récupération électrolytique des métaux. E. D. Kendall à New-York. — (Br. américain 698292. — 9 juillet 1900. — 22 avril 1902.)

Les solutions faibles de cyanure de potassium sont électrolysées dans une cuve à diaphragme, la cathode constituée par une masse de charbon est baignée par la solution de cyanure, tandis que l'anode également en charbon est plongée dans une solution de soude ou de potasse caustique. La force électromotrice du courant employé est de 5 volts au plus.

Production de carbure de calcium. J. L. Roberts à Brooklyn, N.-Y. (Br. américain 690319. — 6 avril 1896. — le 31 décembre 1901.)

On alimente avec un mélange de charbon et de chaux une sorte d'entonnoir constitué par deux électrodes formant un angle d'environ 60°.

Procédé électrolytique. Jules Meurant à Liège. — (Br. américain 694658. — 11 decembre 1902).

Les métaux facilement oxydables pouvant être recouvert d'une couche de zinc ou d'étain pur le procédé suivant. A une solution de chlorure de zinc on ajoute du carbonate de sodium de façon à précipiter tout le zinc qu'on redissout ensuite au moyen de chlorure d'ammonium, on ajoute de la gélatine, plonge le métal à recouvrir dans cet électrolyte et au moyen d'une électrode convenable on fait passer un courant d'un volt au plus et d'environ 1 ampire par décimètre carré.

Electrode pour purifier des liquides par électrolyse W. R. Chipman à New-York. — (Br. américain 694933. — 19 avril 1901. — 4 mars 1902.)

Cette électrode est formée de 20 parties de magnésium, 40 parties d'aluminium, 15 parties étain, 10 parties de cadmium, 5 parties de nickel et 10 parties de siliciure de fer.

Raffinage électrolytique du cuivre nickelifère. Titus Ulke à Sault-Sainte-Marie, Canada. – (Br. américain 694699. — 11 janvier. — 4 mars 1902.)

On fait une solution acide du cuivre à raffiner et on l'électrolyse en se servant d'anodes faites avec ce même métal ; à mesure que l'électrolyte s'appauvrit en cuivre on en sépare les sels de cuivre qu'on renvoie au bain et les sels de nickel sont électrolysés en bain non acide et même ammoniacal en employant des électrodes de plomb.

CÉRAMIQUE. — VERRES. — ÉMAUX. — COULEURS MINÉRALES

Procédé pour obtenir des dessins bronzés sur verre. Gey Carl, à Dortmund. — (Br. allemand 128202, du 24 avril 1901.)
On exécute le dessin au savon et on le recouvre ensuite de poudre de bronze.

Couleurs traitées par la glycérine et l'huile cuite pour impression à l'aide de plaques de pierre ou de métal. Simon Wechsler, à Vienne. — (Br. allemand 128180, du 8 décembre 1900.)
Les couleurs à la glycérine et à l'huile cuite sont additionnées :
1° de soude (pour obtenir une impression continue et séchant rapidement) ;
2° de tartrate de potasse (pour donner des contours nets aux reproductions) ;
3° d'essence de térébenthine (pour empêcher la couleur de devenir visqueuse).

Procédé pour rendre les objets en alliages de nickel et de fer propres à être soudés dans le verre. Société anonyme de Commentry-Fourchambault et Decazeville, à Paris. — (Br. allemand 128705, du 3 mai 1900.)
Lorsqu'on soude un fil de ferro-nickel dans le verre, le métal dégage des bulles de gaz qui restent dans le verre et marquent la place de la soudure. Pour éviter cet inconvénient, on chauffe le fil de ferro-nickel dans le vide à une température élevée.

Procédé pour orner les objets en céramique etc., au moyen de glaçures colorées. Alfred Haudmann, à Colditz. — (Br. allemand 128769, du 9 juin 1901.)
Les parties des objets qui doivent être exemptes de glaçures, sont recouvertes de corps poreux, par exemple, de lettres en argile, qui absorbent les couleurs fondues et les empêchent de se fixer sur l'objet orné.

Procédé pour la production d'ornements polychromes et glacés sur objets en céramique. Dr Georg von dem Borne, à Bornhofen près Verneuchen, Neumark et Wilhelm von Debschitz, à Munich. — (Br. allemand 130948, du 9 juin 1899.)
On élève au moyen d'un jet de sable sous pression certaines portions du dessin.

CHAUX. — CIMENTS. — MATÉRIAUX DE CONSTRUCTION

Procédé pour la production de chaux éteinte. Dr Wilhelm Michaelis, à Vienne. — (Br. allemand 128050, du 3 mars 1900.)
Le mélange de lait de chaux et d'hydrate de chaux en poudre renfermant encore des particules de chaux vive est soumis à l'action de la vapeur d'eau sous haute pression.

Procédé pour la production de ciment par calcination d'un mélange de scories de hauts-fourneaux et de chaux. Dr William August otto Wieth, à Pittsburgh, Etats-Unis. — (Br. allemand 128252, du 20 février 1900.)
Le procédé usuel est perfectionné par l'addition à la chaux, avant la calcination, d'un sel susceptible de dégager de l'oxygène à la température élevée, par exemple, de nitrate de soude. L'oxygène sert à brûler le soufre contenu dans les scories et à le rendre inoffensif.

Procédé pour imprégner des fibres d'amiante etc., de composés siliciques organiques, Siemens et Halske Actien-Gesellschaft, à Berlin. — (Br. allemand 128253, du 13 mai 1900.)
Les objets sont imprégnés d'éther silicique qui sous l'action de l'eau se décompose avec formation d'acide silicique.

Procédé pour produire des objets au moyen de scories de hauts-fourneaux granulées. Johann Christian Meurer, à Charlottenburg. — (Br. allemand 128310, du 26 mai 1901 ; addition au br. 120281, du 22 juin 1899.)
La poudre de scorie mouillée et contenue dans des moules est soumise à l'action de gaz ou d'air chaud.

Procédé pour la production de pierres calcaires inattaquables par l'acide carbonique. Hans Christian Meurer et Friedrich Theophil Bormann-Zix, à Zürich. — (Br. allemand 128477 du 21 septembre 1899.)
Les pierres obtenues par les procédés connus sont protégées contre l'action de l'acide carbonique et de l'humidité par un traitement à l'acide fluorhydrique gazeux ou dissous.

Procédé pour imprégner le bois. Dr H. Strachun, à Varsovie. — (Br. allemand 129003, du 11 avril 1899.)
Le bois est soumis à l'action du vide dans un récipient approprié. Le liquide dont il s'agit d'imprégner le bois entre dans celui-ci sous la pression de l'atmosphère et remplit toutes les pores.

Procédé pour la fabrication d'un ciment de magnésie. Jacob Steiger, à Londres. — (Br. allemand 128864, du 23 février 1901 ; addition au brevet 105523, du 15 juillet 1898.)
A la place du verre liquide employé dans le procédé décrit dans le brevet 105523, on peut se servir de silicates alcalins en poudre ou de tout autre silicate facile à désagréger — scories, puzzolanes, basaltes, etc.

Procédé pour colorer les pierres artificielles au moyen de solutions pulvérisées de matières colorantes. Hermann Ahrens, à Friedrichshagen. — (Br. allemand 129032, du 10 janvier 1901).
Au moment d'être durcies par la vapeur sous pression, les masses moulées sont traitées par des solutions pulvérisées de matières colorantes. On obtiendrait ainsi une coloration uniforme.

Procédé pour la production de pierre ponce artificielle. Christian Diesler, à Coblentz. — (Br. allemand 129294, du 3 juin 1898.)
La poudre de pierre ponce naturelle est soumise à l'ébullition avec une lessive alcaline étendue jusqu'à consistance de bouillie, et la masse obtenue est calcinée rapidement pour chasser l'eau. On obtient ainsi un produit poreux.

Procédé pour la conservation du bois. Agon Managnan Effendi, à Neuilly, France. — (Br. allemand 129463, du 29 novembre 1900.)
On passe le bois d'abord dans un bain d'huile de bouleau, ensuite dans un bain d'acide pectique et de carbonates alcalins et, finalement, on le fait sécher. A la sortie du second bain, le bois peut encore être traité par un siccatif.

Procédé pour colorer le ciment. Christoph Ehemann, à Munich. — (Br. allemand 130127, du 3 avril 1900.)
Les poudres brutes qui servent à la fabrication de ciments sont additionnées d'oxydes ou de sels métalliques.

Procédé pour rendre inoffensive la chaux dans les briques cuites. L. Schmelzer, à Magdebourg. — (Br. allemand 130291, du 19 septembre 1901.)
Les briques sont soumises à l'action de la vapeur surchauffée dans des chambres spéciales ou dans les fours mêmes.

Procédé pour la production de matériaux de construction artificiels. Anton Strobaneck, à Vienne et Alber König, à Budapest. — (Br. allemand 130314, du 20 mai 1899.)
Des mélanges de bois, paille, etc. et de gypse, ciment, etc , sont additionnés de sulfate d'alumine et pressés dans des moules. Le bois est d'abord soumis à l'ébullition avec une solution de borax, ensuite traité par une solution de chlorure ferrique et d'acétate d'alumine.

Procédé pour la production de pierres artificielles au moyen de sable de scorie et de matériaux hydrauliques. Anton Szumann, à Stettin. — (Br. allemand 130608, du 2 avril 1901.)
Les pierres artificielles sont fabriquées au moyen de mélanges de sable de scorie et de matériaux hydrauliques auxquels on ajoute de la laine de scorie pour augmenter la résistance et diminuer la densité des pierres.

CELLULOSE. — PAPETERIE. — PATES A PAPIER

Procédé et appareil pour l'obtention et la purification des fibres de tourbe pour la fabrication du papier. Dr A. Beddies, à Berlin. — (Br. allemand 127343, du 11 décembre 1900.)
La tourbe acide est lavée à l'eau alcalinisée. La masse obtenue qui est légèrement alcaline et exempte de matières humiques est finement divisée et, après blanchiment, transformée en carton ou en papier par les procédés usuels. Pour la description de l'appareil, voir le brevet.

Procédé pour l'obtention d'une matière pouvant servir à la fabrication du papier au moyen de nervures de tabac. Carl Zimmer, à Breslau. — (Br. allemand 128545, du 10 avril 1901.)
Les nervures de tabac découpées sont d'abord trempées dans l'eau froide et ensuite soumises à la cuisson sous pression.

Procédé pour produire du papier carton de n'importe quelle épaisseur. Ernest Oeser, à Schöneberg, près Berlin. — (Br. allemand 127973, du 31 mai 1901 ; addition au brevet 119665, du 4 novembre 1898.)
Les papiers cartons obtenus en collant l'une sur l'autre deux ou plusieurs feuilles de papier peuvent encore être collés ensemble jusqu'à ce qu'on arrive à l'épaisseur voulue.

Procédé pour la production de papier imperméable. Charles Zynatius Goessmann, à Amherst, Etats-Unis. — (Br. allemand 129525, du 21 mai 1901.)
Le papier est immergé dans un bain de gélatine et traité ensuite par l'aldéhyde formique, pour rendre la gélatine insoluble. Après dessiccation, le papier est soumis à l'action de l'eau chaude ou de la vapeur d'eau. La gélatine insolubilisée rentre dans les fibres, et le produit acquiert une certaine flexibilité. On peut encore laver le produit à l'ammoniaque étendue pour enlever l'acidité et le rendre ainsi propre à des usages hygiéniques (?)

Procédé pour transformer la ramie brute, verte ou séchée, et autres fibres en matériaux textiles. C. Masse et société Française de la Ramie, à Paris. — (Br. allemand 130745, du 5 juin 1901.)
Les fibres sont plongées dans un bain alcalin chaud et, après essorage, imprégnées d'un mélange alcalin d'amidon et de matériaux inertes, séchées et débarrassées des matières étrangères par des moyens mécaniques.

Procédé pour traiter les feuilles qui recouvrent les épis de maïs en vue d'obtenir simultanément des fibres longues textiles et des fibres courtes pour la fabrication du papier. Ludwig Ordoby, à Budapest. — (Br. allemand 130851, du 18 octobre 1900.)
Le procédé consiste à faire bouillir les feuilles brutes avec une lessive de soude ou de potasse à 3° B, à laver, à traiter par l'acide acétique étendu, à laver de nouveau et à sécher.

Lessive pour la fabrication de la cellulose au moyen de paille, d'espars de bois etc.. Willi Schacht, à Weissenfels. — (Br. allemand 131108, du 24 juillet 1901 ; addition au brevet 122171, du 10 octobre 1900.)
L'invention consiste à faire passer un courant d'acide sulfureux dans les lessives alcalines caustiques.

AMIDON. — SUCRE

Procédé pour la saturation ininterrompue de jus sucrés avec maintien d'une alcalinité constante. Emile Duflos, Edmond Duflos et Léon Naudet, à Paris. — (Br. allemand 127847, du 3 janvier 1900.)

Dans le récipient partiellement rempli de jus sucré, on établit le niveau du liquide qui correspond au degré de saturation voulu. Ceci fait, on laisse écouler une partie du jus saturé et on le remplace par une quantité correspondante de jus non saturé de manière à maintenir le niveau constant. La quantité de gaz de saturation amené dans le liquide restant constante, le point de saturation du liquide se trouve réglé automatiquement par le niveau de celui-ci.

Procédé pour la purification des jus de diffusion et des jus de betterave bruts. Dr J. R. Lehmkuhl, à Arnhem, Pays-Bas. — (Br. allemand 128453, du 29 novembre 1899.)

On ajoute au jus brut une faible quantité — 0,5 % — de sulfate d'alumine, on chauffe à la température de 90 à 100° pour coaguler les albumines, on ajoute autant de chaux qu'il est nécessaire pour la filtration du jus, on fait ensuite fortement bouillir le jus filtré avec 0,5 % de chaux et on sature finalement.

Procédé pour couvrir les pains de sucre au moyen de l'appareil centrifuge. Albin Caczorowki, à Zbiersk, Russie. — (Br. allemand 128463, du 4 mai 1901.)

Les pains de sucre sont placés dans l'appareil centrifuge, non pas radialement, mais tangentiellement. De cette manière, le liquide arrive aux deux côtés des pains avec une vitesse à peu près égale.

Procédé pour obtenir de l'amidon, notamment de l'amidon de riz, au moyen de lessives alcalines et du courant électrique. Eugène Leconte et Compagnie Electro-Sucrière, à Paris. — (Br. allemand 127723, du 8 février 1901.)

Le riz non moulu est traité par une série de liquides alcalins de plus en plus faibles, moulu et soumis en solution alcaline à l'action d'un courant électrique direct ou alternant.

Procédé pour la cuisson des jus sucrés avec injection de vapeur comme moyen d'agiter le liquide. Carl Pieper, à Berlin. — (Br. allemand 129005, du 27 mai 1898.)

A la différence des procédés actuellement en usage, la vapeur entre dans l'appareil à une pression réduite par un tuyau large et avec une faible vitesse.

Procédé pour la cuisson des jus sucrés avec injection de vapeur comme moyen d'agiter le liquide. Carl Pieper, à Berlin. — (Br. allemand 129006, du 10 juin 1898, addition au br. 129005, du 27 mai 1898.)

La vapeur employée dans le procédé qui fait l'objet du brevet principal, peut être remplacée par l'air atmosphérique ou par d'autres gaz dont la pression est réduite dans les proportions voulues avant de les amener dans l'appareil. On peut aussi employer alternativement un courant d'air.

Procédé pour la purification de la bouillie de strontiane sucrée. Max Schosstag, à Berlin. — (Br. allemand 128791, du 16 février 1901.)

La bouillie sucrée obtenue en décomposant le bisaccharate de strontiane est bouillie avec un jus sucré étendu, ce qui a pour résultat d'amener le monosaccharate de strontiane en solution. Les impuretés — sulfate de strontiane, silicate de strontiane, acide silicique, sulfate de chaux et silicate de chaux — se déposent et peuvent être séparées par le filtre.

Le liquide filtré est saturé par l'acide carbonique et fournit un dépôt renfermant 99 à 99,3 % de carbonate de strontiane, tandis que le dépôt obtenu par la première saturation contenait 8 à 10 % d'impuretés.

Procédé pour la purification des solutions sucrées au moyen de composés fluorés et autres produits chimiques. L. Lefranc, à Bosc-le-Hard, France. — (Br. allemand 128975, du 13 novembre 1900.)

La solution sucrée est traitée, pour chaque kilogramme de cendres qu'elle renferme, par une solution de 1,2 à 1,5 kil. de fluorure de fer et de silicium $FeSiFl^6$ de 20 à 40° Bé, et après séparation du dépôt de fluorures alcalins, traitée par de l'aluminate de baryte ou de strontiane jusqu'à réaction alcaline, pour éliminer les sels de fer organiques, additionnée de lait de chaux jusqu'à concurrence de 0,1 à 0,5 de chaux par litre et chauffée à la température de 75 à 100°. Les acides organiques qui ne sont pas éliminés par la chaux sont précipités par la baryte ou la strontiane et les matières colorantes sont éliminées par l'alumine de l'aluminate, 60 à 65 % de cendre sont ainsi éliminées et le quotient de pureté monte de 10 % environ.

On ajoute finalement du phosphate d'ammoniaque, pour séparer la chaux et la baryte qui restent en solution, et les sels d'ammonium formés sont retenus par le noir animal.

Procédé pour l'obtention de sucre de canne sans sous-produit. S. Duffner, à Berlin. — (Br. allemand 129685, du 18 février 1900.)

On utilise le sucre de la masse 3 pour la cuite du sucre 2 et on introduit les cristaux, au fur et à mesure qu'ils se forment, dans la seconde saturation.

Procédé pour le traitement du sirop vert dans le raffinage du sucre. Prudent Druelle, à Francière, France. — (Br. allemand 129758, du 3 janvier 1901.)

Le sirop vert qui s'écoule du premier produit et qui contient encore une certaine quantité de cristaux est conduit dans la cuve et refroidi suffisamment pour amener un état de saturation. Les cristaux déposés sont séparés, dissous dans du jus de sucre et le sirop obtenu est traité en même temps que le premier produit.

Procédé de purification des solutions sucrées. Claus A. Spreckels et C. A. Kern, New-York N.-Y. (Br. américain 699933. — 19 novembre 1901. — 13 mai 1902.)
Ce procédé consiste à ajouter aux solutions sucrées un dérivé sulfuré d'une huile ou d'une résine et de séparer ce corps et les impuretés de la solution.

Procédé de traitement du sucre cristallisé. Claus A. Spreckels et C. A. Kern, à New-York. — (Br. américain 700099. — 19 novembre 1902. — 13 mai 1902.)
Le sucre cristallisé est traité par le sulfodérivé ci-dessus mentionné qui dissout les impuretés sans dissoudre du sucre.

Procédé pour la transformation de la cellulose en sucre fermentescible. A. Classen, à Aix-la-Chapelle. — (Br. américain 700616. — 22 mars 1901. — 20 mai 1902.)
La sciure de bois humide est soumise à l'action de vapeurs d'anhydride sulfurique, puis la masse obtenue chauffée dans l'eau bouillante.

Procédé de transformation du bois en dextrine, glucose et alcool. P. Magnier et P. Brangier, à Estrée. — (Br. américain 695573 — 25 juillet 1899. — 18 mars 1902.)
Le bois, des fibres de bois ou des copeaux sont mis à digérer à 100° C. dans de l'eau contenant 2 % d'un mélange d'acide sulfurique et phosphorique puis, on chauffe à haute température et sous pression, on neutralise, fait passer un courant électrique tout en maintenant la pression, ajoute des albuminoïdes, puis on provoque la fermentation et distille.

Procédé de transformation de la cellulose en sucre. A. Classen à Aix-la-Chapelle. — Br. américain 695795. — 30 juillet 1901. — 18 mars 1902.)
La cellulose est chauffée, avec du chlore, en vase clos et à une température de 120 à 145°, puis on ajoute des dérivés du soufre susceptible, sous l'action du chlore, de se transformer en acide sulfurique.

Procédé pour la transformation de la cellulose en sucre. A. Classen, à Aix-la-chapelle, — (Br. américain 696800. — 8 décembre 1900. — 1re avril 1902.)
La cellulose est chauffée en vase clos et en présence d'acide sulfureux à une température de 120 à 145° C. puis on introduit dans la masse du chlore une substance susceptible d'en générer de façon à transformer tout ou partie de l'acide sulfureux en acide sulfurique, on fait ensuite bouillir avec de l'eau à l'air libre.

Amidon modifié. Léon Cerf, à Lyon. — (Br. américain 698632. — 3 juillet 1901. — 29 avril 1902.)
Les eaux amylacées sont traitées par des persulfates.

Briquettes de tourbe. Emil Helbing, à Hambourg. — (Br. américain 700421. — 2 décembre 1901. 20 mai 1902.)
Ces briquettes sont obtenues en ajoutant du lait de chaux, de l'oxyde de manganèse à de la tourbe, puis à mouler et compresser le mélange.

Procédé pour transformer la tourbe en un combustible. J. O. Green et H. T. Martin, à Whiteweter-Wis. — (Br. américain 700190. — 13 septembre 1901. — 20 mai 1902.)
On sèche la tourbe, puis on la pulvérise, et presse à chaud.

Briquettes. E. S. Meade, à Philadelphie Pe. — (Br. américain 701365. — 26 juillet. — 3 juin 1902).
On obtient des briquettes résistantes en mélangeant du poussier de coke ou de bouillie à de la mélasse et en portant, une minute ou deux les briquettes formées à une température bien au-dessus de celle nécessaire à la cokéification de la mélasse.

Procédé de préparation de l'amidon. J. Loiselet pour la Société des produits amylacés, à Paris. — (Br. américain 702571.)
La matière première est traitée par une solution d'acide sulfureux, puis la masse est lavée, pulvérisée, purifiée, diluée, électrolysée, etc.

ALCOOLS. — PRODUITS DE FERMENTATION. — FERMENTS

Procédé pour le maltage du riz. Eugen C. Schrottky, à Dresde. — (Br. allemand 128172, du 26 avril 1901.)
Après avoir été trempé, le riz est soumis à une purification qui consiste à immerger le riz dans l'eau de 35 à 38° et à l'exposer à l'air pour déterminer une absorption d'oxygène.

Procédé pour obtenir de l'alcool et de la levure pressée au moyen de matières amylacées avec le concours des mucédinées ou autres champignons saccharifiants et pouvant mettre en fermentation le sucre. Emile-Augustin Barbet, à Paris. — (Br. allemand 128173, du 2 décembre 1899.)
Les matières amylacées sont partiellement saccharifiées par un acide sans le concours de la pression, de façon à ce que la moitié de l'amidon soit transformée en glucose, et l'autre moitié en dextrine. Avec le produit ainsi obtenu, on prépare un moût, dont l'acidité est réduite par neutralisation à 0,5 gr. d'acide sulfurique par litre, que l'on soumet à l'action d'un mélange de champignons de moisissure et de levure.

Procédé pour le lavage de la levure. Ch. Hagenmüller, à Erfurt. — (Br. allemand 128417, du 12 avril 1901.)
La levure est placée dans un vase en forme d'entonnoir, dans lequel l'eau entre sous pression par la partie inférieure. Les cellules plus légères et les impuretés montent à la surface et sont éliminées par le trop-plein.

Procédé d'acidification de moût pour la fabrication de la levure pressée. Verein der Spiritus-Fabrikation in Deutschland, à Berlin. — (Br. allemand 129302, du 19 mai 1900; addition au brevet 127355, du 16 février 1900.)

Pour acidifier le moût, on emploie un mélange d'acides formé par 80 à 95 % d'acide lactique et 5 à 20 % d'acides volatils appartenant à la série grasse.

Procédé pour l'obtention de levure. Verein der Spiritus-Fabrikation in Deutschland, à Berlin. — (Br. allemand 129577, du 28 avril 1900; addition au brevet 127355, du 16 février 1900.)

Dans le moût, l'acide lactique est produit, comme à l'ordinaire, par la fermentation lactique. Pour compléter l'acidification, on ajoute, soit au moût, soit à la levure mère un acide gras-volatil. La quantité d'acide à ajouter ne doit pas tomber au-dessous du 5 % de la quantité d'acide lactique en présence.

Procédé pour l'accélération du mûrissement des spiritueux au moyen d'une atmosphère chaude et sursaturée de vapeur. Joshua Brothers Proprietary Limited, à Melbourne. — (Br. allemand 129225, du 24 avril 1901.)

Les fûts contenant les spiritueux sont exposés à une atmosphère chaude et sursaturée de vapeur d'eau.

Procédé pour l'obtention de levure pour la distillerie et pour la fabrication de levure sans le concours de la fermentation lactique, ni addition d'acide lactique. Emile Bauer, à Raab, Hongrie. — (Br. allemand 130072, du 28 juin 1900.)

Une partie du moût sucré est additionnée d'acide sulfurique ou d'un autre acide et traitée par le liquide résultant de la fermentation spontanée de la levure de bière. Ce mélange est stérilisé et additionné de levure-mère ou de levure pure.

Procédé et appareils pour rendre mûrs les liquides alcooliques et en particulier le vin. Francisco Ivison y O'Reale, à Jerez, Espagne. — (Br. allemand 129755, du 22 septembre 1900.)

A l'intérieur du vase contenant le liquide alcoolique, on place un cylindre poreux — en parchemin ou en terre — dans lequel on suspend un filet chargé de chlorure de calcium ou de soude caustique. Les agents déshydratants soustraient l'eau au liquide alcoolique.

Procédé pour extraire la glycérine et l'ammoniaque contenues dans le résidu de distillation des matières fermentées. Charles Sudre et Charles-Victor Thierry, à Paris. — (Br. allemand 129578, du 12 décembre 1900; addition au brevet 125788, du 6 mars 1900.)

Les résidus de distillation concentrés et éventuellement traités par la chaux sont étendus en couches minces sur des plate-formes fixes et pouvant être chauffées. Les résidus secs sont enlevés mécaniquement.

PRODUITS ALIMENTAIRES. — BOISSONS

Procédé pour la préparation d'un extrait de malt coloré autant que possible insipide. Max Schramm, à Munich. — (Br. allemand 127925, du 15 décembre 1900.)

Le malt coloré est épuisé à froid, le liquide obtenu est filtré et évaporé à consistance sirupeuse.

Procédé pour la production de fromage à teneur constante en graisse et en eau. Georges-Constant Roger, à La Ferté-sous-Jouarre. — (Br. allemand 128896, du 30 mai 1900.)

Le lait est complètement écrémé et condensé jusqu'à une teneur déterminée en eau. Le produit obtenu est additionné de matières grasses dans la proportion voulue.

Procédé pour la conservation des œufs au moyen de solutions bouillantes de sulfate de magnésie et de chaux et de solutions froides de verre liquide. Carl Aufsberg, à Wiesbaden. — (Br. allemand 128501, du 16 janvier 1901.)

Les œufs sont traités par une solution bouillante de sulfate de magnésie et de sulfate de chaux et immédiatement après, par une solution froide de verre liquide. Ce traitement a pour résultat, d'une part, de détruire les champignons de moisissure, d'autre part, de fermer les pores des coquilles.

Procédé pour la production de la margarine avec emploi du mélange d'acides gras provenant du beurre naturel. Max Poppe, à Bielfeld — (Br. allemand 128729, du 27 mai 1899.)

Pour donner à la margarine l'odeur et la saveur du beurre naturel, on y incorpore un produit contenant des acides gras. Ce produit s'obtient en saponifiant du beurre et décomposant les savons par un acide minéral étendu. Les acides gras sont isolés par distillation dans le vide à une température aussi basse que possible.

Procédé pour la production d'un aliment contenant des ferments amylolytiques et protéolytiques, des hydrates de carbone et des matières albuminoïdes. Max Krause, à Grunewald-Walensee. — (Br. allemand 128881, du 12 juin 1900.)

Les ferments amylolytiques et protéolytiques (diastase, pepsine) sont d'abord soumis séparément pendant quelques heures à l'action d'une solution étendue d'un acide organique (acide citrique). On mélange les ferments amylolytiques ainsi traités avec ces hydrates de carbone et on y ajoute du phosphate de chaux, des ferments protéolytiques et des matières albuminoïdes. Le mélange est faiblement acidulé ou saturé d'acide carbonique.

Procédé pour l'obtention d'une préparation d'albumine de sang soluble dans l'eau et formée essentiellement par l'acidalbumine. Adolf Diefenbach, à Bensheim-Bergstrasse. — (Br. allemand 129119, du 30 janvier 1901.)

Le sang frais ou séché (farine de sang) est traité par un alcali en quantité insuffisante pour former des albuminates, et les albumines sont précipitées par l'addition d'acides minéraux forts. On aban-

donne le tout à lui-même pendant quelques heures et on sépare l'acidalbumine insoluble dans un excès d'acide, mais soluble dans l'eau.

Procédé pour la production de la pâte à pain. William Stephen Corby, Charles-Israël Corby et Théodore-Jacob Mayer, à Washington. — (Br. allemand 128729, du 18 juillet 1899.)

La pâte traitée par la levure est pétrie, dans un espace clos, mais accessible à l'air, par des agitateurs mécaniques qui l'étirent en feuilles. Toujours renvoyées à la masse principale de pâte, ces feuilles entraînent de l'air qui est distribué uniformément dans la pâte. L'air entre dans l'appareil sous pression ou sous forme d'un courant refroidi.

Procédé et appareil pour la conservation des matières organiques et spécialement de produits alimentaires. Alexandre Mészaros, à Székesfejérvár, Hongrie. — (Br. allemand 128859, du 26 mars 1901.)

Les matières à conserver sont exposées à l'action des vapeurs obtenues en soumettant des oignons à la distillation sèche. Avant de les employer, on fait passer les vapeurs dans une solution de sel marin et ensuite dans de l'alcool bouillant.

Procédé pour la conservation des œufs au moyen de magnésie et d'huile de lin. Maria Barowski, à Berlin. – (Br. allemand 129304, du 22 juillet 1900.)

Les œufs sont recouverts d'un mélange de 1 partie de magnésie et de 10 parties d'huile de lin.

Procédé pour conserver les produits alimentaires, notamment les œufs, en les recouvrant de lessives sulfitiques concentrées. Bertha Bache-Wig, à Bon, près Christiania. — (Br. allemand 129326, du 30 avril 1901.)

La lessive sulfitique résultant de la fabrication de cellulose est évaporée, d'une part, pour chasser les composés sulfurés volatils, d'autre part, pour la rendre plus épaisse. Avec la masse ainsi obtenue, on recouvre les objets à conserver.

Procédé pour la production d'un extrait de lait dont la saveur ressemble à celle de l'extrait de viande. Otto Mierisch, à Dresde et Otto Eberhardt, à Ludwigslust-s/M. — (Br. allemand 129505, du 21 février 1901.)

On sépare la caséine du lait aussi exempt de graisse que possible et on traite le liquide filtré par un carbonate alcalin de façon à lui laisser une faible acidité. On évapore la solution, on l'additionne d'aldéhyde formique et on l'abandonne dans un endroit frais, pour faire cristalliser le sucre de lait. Les cristaux formés sont séparés par le centrifuge, le liquide est soumis à une vive ébullition et de nouveau soumis à l'action du centrifuge. On répète plusieurs fois toute la série d'opérations, on alcalinise faiblement le liquide obtenu et l'on filtre.

Procédé pour la production d'un extrait de lait dont la saveur ressemble à celle d'un extrait de viande. Otto Mierisch, à Dresde, et Otto Eberhardt, à Ludwigslust s/M. — (Br. allemand 129506, du 14 juin 1901 ; addition au brevet 129505, du 21 février 1901.)

Le liquide obtenu comme il a été décrit dans le brevet principal peut être employé pour épuiser la viande, etc.

Procédé pour la production de pain de pois. Georg Schaupner, à Reuendettelsau, Bavière. — (Br. allemand 130015, du 12 mai 1901.)

Les pois et la fécule de pommes de terre sont cuits avant d'être ajoutés à la pâte à pain. Il convient de cuire la fécule en présence d'acide acétique.

Procédé pour la purification de la levure de boulanger. Friedrich Raben, à Hambourg, et Ferdinand Wrede, à Flensburg. — (Br. allemand 130299, du 4 mars 1900.)

La levure est traitée par une solution d'hydrate de magnésie, lavée à l'eau et neutralisée ou acidifiée par un acide.

Procédé pour la production d'un extrait alimentaire au moyen de levure. Max Elb, à Dresde. — (Br. allemand 130362, du 30 avril 1901.)

La levure est introduite par petites portions dans une grande quantité d'eau dont la température est assez élevée pour faire éclater les cellules de levure sans coaguler l'albumine. Le produit obtenu est filtré après repos et concentré.

BREVETS DIVERS

Procédé pour rendre flexibles des lames d'ivoire. Wilhelm Fritz, à Offenbach. — (Br. allemand 121343, du 28 janvier 1900.)

Les lames ou bandes d'ivoire sont plongées dans une solution étendue et tiède d'acide acétique.

Procédé pour produire une enveloppe de cellulose sur fils métalliques. F. Bergmann, à Lyon. (Br. allemand 122190, du 2 mai 1900.)

Les fils métalliques sont rapidement tirés à travers un bain de collodion et ensuite traités par une solution de sulfhydrate d'ammonium pour dénitrer la nitrocellulose.

Poudre à gants. A. G Rhode, à Hobsten N. J. — (Br. américain 684553. — 6 août 1901. — 15 octobre 1901.)

Mélange d'oléate d'étain, carbonate et silicate de magnésie.

Le Propriétaire-Gérant : Dr G. QUESNEVILLE.

SAINT-AMAND (CHER). — IMPRIMERIE SCIENTIFIQUE ET LITTÉRAIRE, BUSSIÈRE.

BREVETS PRIS A PARIS

Analysés par M. Thabuis.

PRODUITS CHIMIQUES. — ÉLECTROCHIMIE

Procédé pour la production de nouvelles matières chimiques, par Société anonyme des produits Bayer et Cie à Flers, par Croix (Nord) rep. par Thirion. — (Br. 311778. — 14 juin. — 30 septembre 1901.)

Objet du brevet. — Procédé ayant pour objet de préparation de nouveaux composés méthyliques halogénés de la série aromatique et de leurs dérivés et consistant à traiter les phénols nitrés ou halogénés et leurs dérivés par l'action de l'alcool méthylique halogéné obtenus par l'action des acides hydrohalogénés sur l'aldéhyde formique en présence d'agents de condensation ou bien par l'action des acides hydrohalogénés concentrés en présence du méthanol sur les phénols.

Description. — Exemple : 5 kilogrammes de chlorure de zinc sont ajoutés à une solution de 10 kilogrammes de bi-nitrophénol dans 8 kilogrammes d'alcool chlorométhylique, on laisse 24 heures en contact, puis on filtre le nitrooxybenzyle que l'on purifie par recristallisation dans le benzène. Aiguilles fusibles à 132° C.

Procédé de préparation de la camphidone et de la camphidine, par Raison commerciale Bœhringer et Sœhne, rep. par Armengaud aîné. — (Br. 311837. — 17 juin. — 30 septembre 1902.)

Objet du brevet. — En réduisant par voie électrolytique la camphorimide ($C^{10}H^{15}AzO^2$) on obtient un corps plus riche en hydrogène et moins riche en oxygène $C^{10}H^7AzO$, la camphidone. La réaction a lieu comme dans la préparation de la pyrrolidone. Au moyen de la succinimide il se produit de la pyrrolidine celle-ci se forme quand on prolonge la réaction : ici de la camphidine prend naissance à côté de la camphidone.

Description. — Exemple : Avec 1 kilogramme de camphorimide et avec de l'acide sulfurique à 65 % on fait une solution de 10 litres que l'on verse dans la chambre à cathode d'une cuve électrolytique. La chambre à anode contient une solution d'acide sulfurique dilué à 20 % environ. On fait agir pendant à peu près une demi-heure un courant de 120 ampères par litre et 10 décimètres carrés de surface de cathode par litre en employant une cathode de plomb préparée d'après la méthode de Tafel (*Berichte*, XXXIII, p. 2209). Quand la réaction est terminée on sature presque complètement l'acide sulfurique par le carbonate de chaux. On filtre le produit acide et on retire la camphidone au moyen du chloroforme que l'on évapore ensuite et l'on obtient la camphidone à l'état d'une masse cristalline molle à odeur légèrement camphrée (Fusion 220° C. ébullition 308°), à saveur fraîche et amère très soluble dans tous les dissolvants ordinaires et qui se combine à l'acide picrique.

La solution dont on a séparé la camphidone est alcalinisée et l'on obtient par traitement à la vapeur d'eau la camphidine. Légère masse cristalline molle à odeur intense de camphre. Elle répond à la formule $C^{10}H^7AzO$; elle fond à 188° C. et distille à 209° C.

Procédé pour la préparation d'acide monoalphylé α_1-naphtylamine α_4-sulfonique, par Raison Commerciale Kalle et Cº, rep. par Armengaud aîné. — (Br. 311838. — 17 juin. — 30 septembre 1901.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation d'acide monoalphylé α_1-naphtylamine α_4-sulfonique par l'action des amines aromatiques et de leurs chlorhydrates sur les solutions aqueuses de cet acide.

Description. — Exemple : Dans 400 litres d'eau bouillante on met en suspension 49,1 k. d'acide α_1-naphtylamine α_4-sulfonique à 91 % et on y ajoute 150 kilogrammes de p-toluidine. On additionne de 100 kilogrammes environ d'acide chlorhydrique à 22° Bé. On chauffe en vase clos à 180° pendant 15 heures, puis, après refroidissement, on ajoute à la masse environ 60 kilogrammes de soude du commerce. On dilue avec 250 litres d'eau, on entraîne la p-toluidine en excès par la vapeur d'eau, on filtre et précipite par le chlorure de sodium l'acide tolyl-α_1-naphtylamine-α_4-sulfonique. On peut chauffer en vase à reflux au lieu de vase clos. Mais la réaction est plus lente.

Production de chlorure de sulfuryle, par Badische Anilin und soda Fabrik, rep. par Blétry. — (Br. 311847. — 17 juin. — 30 septembre 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à faire réagir l'acide sulfureux et le chlore liquide en présence de corps qui déterminent la combinaison des deux composants gazeux tels que le camphre, l'acide acétique glacial, l'acide formique, etc.

Procédé de purification de l'eau salée des sels de chaux qu'elle contient, par Paetow rep. par Matray. — (Br. 311871. — 18 juin. — 30 septembre 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter l'eau par un léger excès de magnésie carbonatée artificielle, puis l'eau débarrassée éventuellement des sulfates par le chlorure de calcium est traitée par la chaux hydratée, puis la magnésie précipitée est traitée par un courant d'acide carbonique pour être transformée en carbonate.

Procédé de dissolution de l'oxyde de chrome, par Weise rep. par Armengaud aîné. — (Br. 311883. — 18 juin. — 30 septembre 1901.)

Objet du brevet. — Procédé ayant pour objet de rendre soluble dans les acides l'oxyde de chrome calciné. On opère cette dissolution en présence de l'acide chromique dont la proportion est sans importance puisqu'il suffit de traces de cet acide.

Description. — Ainsi 1503 parties d'oxyde de chrome calciné sont additionnées de 588 parties d'acide sulfurique à 50 % et agitées pour faire une bouillie à laquelle on a ajouté une petite quantité d'acide chromique en chauffant à 120°C. La dissolution a lieu dans un temps très court.

Procédé pour la production d'hydrosulfite de zinc, par Compagnie parisienne de Couleurs d'aniline. — (Br. 311938. — 19 juin. — 30 septembre 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter le bisulfite de sodium par la poudre de zinc en présence d'un acide, acide dont on évite un excès et en empêchant toute élévation de température.

Description. — *Exemple :* 45 kilogrammes de poudre de zinc sont ajoutés à 385 kilogrammes de bisulfite de sodium en solution à 40° Bé. On ajoute ensuite au fond du vase 257 kilogrammes d'acide sulfurique dilué à 12°4 B. ou 262 kilogrammes d'acide chlorhydrique à 10 %. On règle la température et l'addition d'acide de manière à éviter le dégagement d'acide sulfureux. On remue quelque temps, puis on filtre. L'hydrosulfite de zinc gris clair est séparé de la poudre de zinc en excès par des lavages. Il est recommandable de laver l'hydrosulfite de zinc filtré et humide avec de l'alcool, de l'acétone, etc. et de le sécher dans le vide à une légère température.

Procédé de dénitration de la cellulose nitrée, par Richter, rep. par de Mestral. — (Br. 312040. — 22 juin. — 30 septembre 1901).

Objet du brevet. — Procédé de dénitration de la cellulose nitrée, travaillée pour en faire de la soie artificielle des pellicules, etc. consistant à traiter la cellulose nitrée par des sels métalliques au minimum et plus spécialement par le chlorure et l'oxychlorure cuivreux en solution chlorhydrique neutralisée par l'ammoniaque ou réciproquement.

Procédé de fabrication du tétrachlorure de carbone, par Charles Combes, ingénieur des mines, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 312046. — 22 juin. — 30 septembre 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à faire passer du chlorure de soufre sur du charbon chauffé. Il se produit certainement une dissociation du chlorure avec formation de sulfure de carbone qui se transforme partiellement en tétrachlorure de carbone et chlorure de soufre aux dépens du chlore mis en liberté.

$$S^2Cl^2 = 2\,S + 2\,Cl \qquad C + 2\,S = CS^2$$

$$CS^2 + 6\,Cl = CCl^4 + S^2Cl^3 \qquad S^2Cl^2 = 2\,S + 2\,Cl, \text{ etc.}$$

Si l'on fait passer en même temps un courant de chlore ce dernier est converti en grande partie en tétrachlorure de carbone et en chlorure de soufre, lequel est de nouveau apte à réagir de telle sorte qu'avec une quantité donnée de chlorure de soufre on obtient une quantité beaucoup plus forte de tétrachlorure.

Description. — Dans une cornue verticale en matière réfractaire inattaquable au chlore, analogue à celles employées à la fabrication du sulfure de carbone ou la distillation des sulfures, chauffée extérieurement et préalablement chargée de charbon, on introduit par la partie inférieure, au moyen d'un dispositif approprié, du chlorure de soufre quelconque On condense les produits formés au moyen d'un réfrigérant et par distillation. On sépare les trois produits CS^2, CCl^2 et S^2Cl^2.

Procédé de fabrication du bioxyde de plomb par électroyse, par Chemische Fabrik Griesheim Elektron, rep par Armengaud aîné. — Br. 312085. — 25 juin. — 30 septembre 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à mettre l'oxyde de plomb, litharge, minium, etc., en suspension dans une solution de chlorure ou d'un autre composé halogéné alcalin ou alcalino-terreux ou un mélange de sels halogénés alcalins ou alcalino-terreux et à soumettre cette solution à l'électrolyse à l'anode et à séparer l'anode de la cathode au moyen d'un diaphragme ou autre dispositif analogue. Le compartiment de l'anode est maintenu faiblement alcalin grâce à ce qu'on amène de temps en temps à l'anode de l'alcali qui se forme à la cathode.

$$PbO + H^2O = Pb(OH)^2 \qquad Pb(OH)^2 + 2\,NaCl = PbCl^2 + 2\,NaOH.$$

$$Pb(OH)^2 + 2\,NaOH = Pb\begin{cases} ONa \\ ONa \end{cases} + 2\,H^2O \qquad PbCl^2 + 2\,NaCl = Na^2Pb(Cl)^4$$

Procédé de fabrication du celluloïd et de ses succédanés, par Deutsche Celluloïd Fabrik, rep. par Armengaud aîné. — (Br. 312086. — 25 juin. — 30 septembre 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant dans la fabrication du celluloïd à remplacer le camphre en totalité ou en partie par les produits acidylés des amines secondaires substitués par deux radicaux aromatiques.

Description. — *Exemple* : 100 parties de nitrocellulose, 50 parties d'acétyldiphénylamine.

Procédé de fabrication du celluloïd et de ses succédanés, par Deutsche Celluloïd Fabrik, rep. par Armengaud aîné. — (Br. 312087. — 25 juin. — 30 septembre 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à remplacer le camphre en totalité ou en partie par du triphénylphosphate.

Description. — *Exemple* : 100 parties de cellulose et 50 parties de triphénylphosphate.

Procédé pour la fabrication du sulfure de sodium, par Haack, rep. par Nauhardt.— (Br. 312226. — 28 juin. — 30 septembre 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à chauffer un mélange de chlorure de sodium de sulfate acide de sodium et de charbon.

$$NaHSO^4 + NaCl + 2\,C = Na^2S + HCl + 2\,CO^2.$$

Description. — *Exemple* : Chauffer dans une mouffle 100 kilogrammes de sulfate acide de sodium, 50 kilogrammes de chlorure de sodium et 75 kilogrammes de charbon. On chauffe jusqu'au rouge sombre et la réaction est terminée en une heure environ.

Production d'anhydride sulfurique, par Badische Anilin und Soda Fabrik, rep. par Blétry. — (Br. 312228. — 28 juin. — 30 septembre 1901.)

Objet du brevet. — Procédé ayant pour objet d'obtenir un rendement presque théorique et une économie considérable de masse catalytique platinée pouvant aller jusqu'à 50 et 70 % en combinant les deux procédés, l'un étant dans le brevet 280647 la neutralisation de l'excès de chaleur dans la masse catalytique et l'autre résultant de la décomposition du procédé catalytique en deux ou plusieurs phases avec élimination intermédiaire d'anhydride sulfurique formé jusque-là.

Procédé pour séparer les solutions salines du fer qu'elles contiennent, par Lipsia Chemische Fabrik, rep. par Bert. — (Br. 312262. — 29 juin. — 30 septembre 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à agiter la solution saline avec de l'hydrate d'oxyde de fer et à laisser déposer puis à faire couler à travers une couche d'hydrate d'oxyde de fer.

Procédé de fabrication de formaldéhyde solide, par Groppler, rep. par Chassevent. — (Br. 312327. — 2 juillet. — 30 septembre 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à solidifier la formaldéhyde par addition de savon.

Description. — *Exemple* : On prend 2 parties de stéarate de soude pour 100 parties de formaldéhyde à 40 %.

Procédé pour la production de nouvelles isovaléramides, par Liebrecht, chimiste à Francfort-sur-Mein, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 312402. — 4 juillet. — 30 septembre 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter l'acide isovalérique, son anhydride, ses éthers, son amidodérivé, son chlorure, ses dérivés halogénés par des amines secondaires. On peut employer l'acide valérianique officinal.

Description. — *Exemple* : L'isovalérate de diéthylamine est chauffé à 230° pendant 6 heures dans un vase fermé et le produit est dissous dans l'éther et agité avec une solution de carbonate sodique pour neutraliser l'acide. On évapore l'éther et l'on obtient l'isovaleradiéthylamide distillant à 205-208° C. Odeur de menthe poivrée. On peut traiter 1 molécule de bromoisovalerylbromure par 2 molécules de diéthylamine dissoute dans l'éther. On obtient la bromoisovaleradiéthylamide distillant à 130-135° C. sous 20 millimètres de pression.

Procédé perfectionné pour désinfecter et clarifier les eaux de décharge des brasseries et d'établissements industriels, par Hahn et Otto Lenz, rep. par Duvinage. — (Br. 312408. — 5 juillet. — 30 septembre 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant : 1° Dans la précipitation des matières albuminoïdes par addition d'un hydrate alcalin en solution aqueuse et en quantité suffisante ; 2° l'eau ainsi débarrassée des matières albuminoïdes est rendue suffisamment alcaline, puis on soumet l'eau à l'action de l'air atmosphérique sous pression pour oxyder les substances organiques.

Procédé de chlorofluoration des substances minérales, par Societa Italiana Electro Chemica Volta, rep. par Armengaud aîné. — (Br. 312418. — 5 juillet. — 30 septembre 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter la substance mélangée de charbon et de fluorure par de l'acide chlorhydrique, ou à faire réagir l'acide fluorhydrique ou un gaz fluoré mélangé à du chlore sur le minéral.

Procédé d'extraction rapide et totale du tartre des vinasses de vin ou marcs, par Klein, rep. par Chassevent. — (Br. 312428. — 5 juillet. — 30 septembre 1901.)

Objet du brevet. — Procédé ayant pour but d'extraire l'acide tartrique total des vinasses en traitant par la chaux puis par le chlorure de calcium. On obtient ainsi tout l'acide tartrique à l'état de tartrate calcaire.

Perfectionnements dans la fabrication ou la production de l'acide lactique au moyen des solutions crues contenant de l'acide lactique, par Waite, rep. par Josse. — (Br. 312429. — 5 juillet. — 30 septembre 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter les liqueurs contenant l'acide lactique impur par l'alcool amylique et à séparer la solution alcoolique, distiller l'alcool, ou bien traiter par l'eau pour enlever l'acide lactique.

Appareil pour séparer de l'air des fluides ou gaz riches en oxygène, par Lesueur, rep. par Brandon. — (Br. 312449. — 6 juillet. — 30 septembre 1901.)

Objet du brevet. — Invention consistant en un appareil perfectionné destiné à traiter l'air de manière à en extraire l'oxygène ou des fluides ou gaz plus riches en cet élément que ne l'est l'air, et cela en faisant passer l'air sous une pression convenable dans un conduit d'un système établi sur le principe du contre-courant où la température est abaissée jusqu'au point où l'air subit la liquéfaction partielle, le restant de gaz préalablement séparé de la partie liquéfiée est ensuite soumis à la détente dans un moteur. Après que la température du gaz a été abaissée par la détente on le fait passer dans un conduit du système à contre-courant, où il reprend la température ordinaire avant qu'il soit rejeté de l'appareil.

Nouveau composé solide, à base d'hypochlorite alcalin, et ses diverses applications, notamment pour la purification de l'acétylène et autres gaz, par Bullier et Maquenne. — (Br. 312541. — 9 juillet. — 30 septembre 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à mélanger de l'hypochlorite de chaux avec un corps susceptible de former avec lui une masse compacte.

Description. — *Exemple* : On mélange 60 parties d'hypochlorite de chaux commercial et 40 grammes de sulfate de sodium pulvérisé et l'on comprime le mélange. Il se fait des blocs compacts ; l'hypochlorite de calcium réagit sur le sulfate de sodium pour former du sulfate de calcium et de l'hypochlorite de sodium.

Procédé de traitement des masses de mélasse en vue d'en extraire les sels de potassium et la glycérine et de l'utilisation de l'azote, par Savary, Ingénieur à Nesles (Somme). — (Br. 312562. — 6 juillet. — 30 septembre 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter les masses évaporées à 30°-40° Bé par le sulfate d'ammoniaque, puis à séparer le sulfate de potassium et enfin à réduire à 42°-44° Bé et distiller dans le vide à la vapeur surchauffée.

Le résidu de la distillation se prend en masse par refroidissement, il est pulvérisé et sert comme engrais.

Nouveau procédé de fabrication de l'aniline des toluidines et autres alcalis analogues, par Sanderens, D'Andoque de Sériège, Chefdebien, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 312615. — 12 juillet. — 30 septembre 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à réduire les dérivés nitrés du benzène et de ses homologues et autres par un gaz réducteur en présence d'un métal très divisé à une température de 300 à 400° C. Le gaz peut être du gaz à l'eau et le métal du cuivre divisé ou tout autre métal, mais le cuivre est préférable.

Application nouvelle des savons de résine pour émulsionner, à hautes doses, au sein de l'eau, le sulfure de carbone dans le but de permettre son emploi, comme insecticide, sur les organes aériens des plantes, par Dr P. Cazeneuve, rep. par Freydier, Dubreuil et Janicot. — (Br. 312650. — 15 juillet. — 9 novembre 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à émulsionner le sulfure de carbone dans une solution de savon de résine.

Description. — *Exemple* : On dissout 50 à 100 grammes par litre de savon de résine, on ajoute 100 grammes de sulfure de carbone, on agite et on obtient une émulsion stable.

Procédé et appareil pour extraire des matières végétales les alcaloïdes et les huiles, par Frœhling, chimiste à Richmond (Virginie, Etats-Unis d'Amérique), rep. par Nauhardt. — (Br. 312695. — 15 juillet. — 12 novembre 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à soumettre la substance à traiter placée dans un réservoir ou cylindre clos à l'action d'un hydrocarbure liquide en circulation continue et à séparer ensuite par distillation cet hydrocarbure des alcaloïdes et des huiles.

Procédé de fabrication de récipients fortement réfractaires à l'usage de la métallurgie, creusets, cornues, condenseurs, mouffles et autres appareils analogues, par Engels, négociant à Essen-sur-Ruhr (Allemagne), rep. par Fabre. — (Br. 312716. — 15 juillet. — 12 novembre 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant dans l'emploi de carborandum finement pulvérisé et mélangé à un liant tel que l'argile, la terre réfractaire, verre soluble, etc.

Procédé de préparation des dérivés indoxylés au moyen des glycines aromatiques, par Raison Commerciale Deutsche Gold und Silber scheide Anstalt vormals Rössler, rep. par Armengaud aîné. — (Br. 312763. — 17 juillet. — 13 novembre 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à remplacer dans le procédé Humann qui donne de mauvais rendements (Friedlander, *Fortschritte der Theerfarben Fabrikation*, 2e partie p. 100. Biedermann et Lepetit, *Ber.* XXIII, 3290) la potasse par l'amidure de sodium ou autres, ce qui permet de chauffer à une température moins élevée et d'éviter la décomposition partielle du phénylglycocolle.

Description. — *Exemple* : Fondre 3 parties d'amidure de sodium et chauffer à 180° C. Cette masse fondue est additionnée graduellement en agitant de 1 partie de phénylglycocolle sodé ; 2° Faire fondre 1 partie d'amidure de sodium, 1 partie de cyanure de potassium à 98-100 %, élever la température à 230°. Introduire graduellement 1 partie de phénylglycine sodée. Le cyanure de potassium n'intervient pas dans la réaction.

Procédé de préparation des dérivés indoxylés au moyen des glycines aromatiques, par Raison Commerciale Deutsche Gold und Silber scheide Anstalt vormals Rössler, rep. par Armengaud aîné, cert. d'add. au brevet pris le 17 juillet 1901. — (Br. 312763. — 16 août. — 10 décembre 1901.)

Objet du brevet. — Modification consistant à fondre ensemble 1 partie d'amidure de sodium, 4 parties de potasse caustique et 3 parties de soude caustique et à ajouter à la température de 180°-210° C., 2 parties de phénylglycine potassique.

$$C^6H^5AzHCH^2CO^2Na + AzH^2Na = C^6H^4\langle{}^{AzH}_{CO}\rangle CH^2 + Na^2O + AzH^3.$$

Le Propriétaire-Gérant : Dr G. QUESNEVILLE.

SAINT-AMAND (CHER). — IMPRIMERIE SCIENTIFIQUE ET LITTÉRAIRE, BUSSIÈRE.

Table générale par ordre Alphabétique

DES

BREVETS ANALYSÉS DANS LE *MONITEUR SCIENTIFIQUE*

Pendant l'année 1902 (*)

(*) Abréviations : A. G. A. F. : Actiengesellschaft für Anilinfabrikation, à Berlin.
B. A. S. F. : Badische Anilin und Sodafabrik, à Ludwigshafen.
C. P. C. A. : Compagnie parisienne de couleurs d'aniline.
F. F. B. : Farbenfabriken, vorm. Fr. Bayer et Cie, à Elberfeld.
F. M. L. : Farbwerke vorm. Meister, Lucius et Brüning, à Hœchst.

B

D

F

G

H

I

Ivoire. — Procédé pour rendre flexibles les lames d'ivoire, par Fritz, p. 192.

L

Lait. — Traitement du lait en vue de le conserver à des états définis, par Société anonyme le Lait, p. 41. — Production d'un lait riche en crème ou autres corps gras analogues, par Julien, p. 41. — Préparation d'un lait artificiel constituant un produit alimentaire qui convient spécialement aux diabétiques, par Dr Riegel, p. 41. — Fabrication d'un extrait de lait semblable à l'extrait de viande, par Eberhardt, p. 42. — Procédé pour détruire la saveur que le lait et la crème acquièrent par la cuisson, par Eichstadt, p. 76. — Obtention au moyen de lait de vache d'un produit qui se rapproche du lait maternel par sa teneur en graisse et en caséine, par Maffei, p. 76. — Procédé pour rendre le lait plus facile à digérer, par F. M. L., p. 162.

Levures. — Production de levure sans fermentation lactique, par Max Bücheler, p. 10. — Extrait de levure, par E.-C.L. Kressel, p. 15. — Extraction du suc cellulaire de la levure, par Schmidt, p. 39. — Préparation de la levure au moyen d'acide lactique et d'acides volatils de la série grasse, sans acidifier le moût par l'intervention de champignons, par Verein der Spiritus Fabrikaten, p 76. — Amélioration de la levure par refermentation, par Sprongel, p.76. — Traitement des mélasses et des jus sucrés en vue de la fabrication de levure pressée, par Bramsch., p. 161 et 162. — Extraction du contenu des cellules de la levure par l'action des liquides organiques sur la levure humide, par Pharmaceutisches Institut L. Gans, p. 171. — Procédé pour faciliter la conservation des levures, par Dresden Presshefen Kornspiritus Fabrik sonst Bramsch, p. 174 — Lavage de la levure, par Hagenmüller, p 190. — Procédé pour obtenir de l'alcool et de la levure pressée au moyen de matières amylacées avec le concours des mucédinées ou autres champignons saccharifiants et pouvant mettre en fermentation le sucre, par Barbet, p. 190. — Obtention de levure, par Verein der Spiritus-Fabrikation in Deutschland, p. 191. — Acidification de moût pour la fabrication de la levure pressée, par Verein der Spiritus-Fabrikation in Deutschland, p. 191. — Obtention de levure pour la distillation et fabrication de levure sans le concours de la fermentation lactique ni addition d'acide lactique, par Bauer, p. 191. — Purification de la levure de boulanger, par Raben, p. 192.

Linoléum. — Production d'un succédané du linoléum, par Ammundsen, Petersen et Rasmussen, p. 163. — Production de mosaïque de linoléum avec emploi d'une masse spéciale pour cimenter le linoléum, par Klic et Poppe, p. 163.

M

Magnésie. — Préparation de carbonate de magnésie, par F.-S. Young, p. 71. — Composition magnésienne, par Ruff, p. 156.

Malt. — Préparation d'un extrait de malt coloré autant que possible insipide, par Schramm, p. 191. — Préparation de malt de riz, par Schrottky, p. 168.

Marbre. — Fabrication de marbre artificiel, par Immobilien und Hypotheken-Commissionsbank-Gesellschaft, p. 9. — Simili marbre, par Bracuh, p. 19.

Margarines. — Procédé pour produire des margarines qui lors de la cuisson dégagent l'arome particulier du beurre naturel cuit, par Sparing, p. 77. — Fabrication de la margarine, par Niesse et Boll, p. 44. — Production de margarine avec emploi du mélange d'acides gras provenant du beurre naturel, par Poppe, p. 191.

Masses catalytiques. — Production de substrata poreux de substance catalytique, par B. A. S. F., p. 169 — Production de masse catalytique, par B. A. S. F., p. 175. — Procédé pour fabriquer des véhicules résistants pour substances catalytiques, par Neuendorff, p. 181. — Obtention de substances de contact poreuses pour procédés catalytiques, par Actiengesellschaft für Zink Industrie, p. 182.

Masses filtrantes. — Procédé pour purifier des masses filtrantes finement divisées par Köppelmann, p. 181.

Masse plastique. — Production d'une masse plastique, par J. Mensik, à Deutschbrod, p. 9. — Composition nouvelle, par American Rubber Filling Co, p. 16. — Masses plastiques, par Mensik, p. 78. — Perfectionnements aux matières ou mélanges pour moules et noyaux de fonderie, par Denke et Brinkmann, p. 82. — Préparation d'une masse à modeler, par Elmquist, p. 156. — Procédé pour produire des objets au moyen de scories de hauts-fourneaux granulées, par Meurer, p. 187.

Mastic. — Nouveau mastic à base de pierre dolomie calcinée, par Touya, p. 93. — Mastic pour fixer des pièces de marbre, des plaques de verre, etc., sur la table à polir mécanique, par Ramboux, p. 156.

Matières alimentaires. — Séchage de poissons et de viande, par W. Müller et W. Boswell Prietsch, p. 10. — Obtention d'un aliment au moyen de sang, p. M. Dietrich, p. 10. — Production d'une préparation alimentaire dérivée de la gélatine, par Brot, p. 39. — Nouveau produit alimentaire à base d'albumine du sang et à forte teneur en fer assimilable, par Deutsche-Werke-Commandit-Gesellschaft Dietrich et Co, p. 40. — Production d'un produit alimentaire avec du sang, par Dr Hofmann Nachfolger, p. 40. — Fabrication d'un pain nutritif facile à digérer, par Hahn et Planitzer, p. 40. — Préparation de farine de poisson inodore et insipide pour l'alimentation, par Schœfer, p. 40. — Produit alimentaire contenant du brome et procédé pour l'obtenir, par Hofmann, p. 42. — Production d'un aliment contenant des ferments amylolytiques et protéolytiques, des hydrates de carbone et des matières albuminoïdes, par Krause, p. 191. — Production d'un extrait de lait dont la saveur ressemble à celle de l'extrait de viande, par Mierisch et Eberhardt, p. 192. — Production de pain de pois, par Schaupner, p. 192. — Production d'un extrait alimentaire au moyen de levure, par Elb, p. 192.

Matières amylacées. — Solubilisation des matières amylacées en vue de leur emploi en brasserie et en distillerie, par Société anonyme Alliance universelle, p. 162.

MATIÈRES COLORANTES ARTIFICIELLES

Brevets concernant les matières colorantes et leurs applications à la teinture.

CLASSE I. — *Colorants de triphénylméthane, diphénylméthane, diphénylnaphtylméthane,* etc.

Type général $C(OH)(R)(R)(R)$

Préparation de nouveaux colorants du triphénylméthane, par F. F. B., p. 31. — Perfectionnements dans la préparation de dérivés des amines aromatiques et de nouvelles matières colorantes, par B. A. S. F., p. 32. — Matières colorantes dérivées du triphénylméthane, par H. Vidal, p. 61. — Matière colorante vert bleu et son procédé de fabrication, par Farbwerke Mühlheim, p. 63. — Colorants bleus du tri-

phénylméthane, solides aux alcalis, par Geigy, p. 97. — Colorants basiques rouges ou violets, par F. F. B., p 98. — Production de nouvelles matières colorantes basiques, par Société des produits Bayer, p. 101. — Colorants du triphénylméthane et du diphénylnaphtylméthane, par A. G. A. F., p. 103 — Colorants de la série du triphénylméthane, par A. G. A. F., p. 103. — Matières colorantes sulfonées de la série du diphénylnaphtylméthane, par A. G. A. F., p. 106. — Préparation d'aldéhydes sulfonées et de matières colorantes dérivées, par Société chimique des usines du Rhône, p 107. — Colorant bleu dérivé du triphénylméthane, par Levinstein, p. 111. — Matière colorante acide bleue, par A. G A. F., p. 112. — Colorants acides, dérivés de la β-dinaphtyl-m-phénylènediamine, par F. M. L., p. 117. — Colorants du triphénylméthane solides aux alcalis, par F. F. B., p. 118. — Colorants basiques, par F. F. B., p 123. — Colorants de la série du triphénylméthane, par A. G. A. F., p. 129. — Nouvelles matières colorantes basiques, par F. F. B., p. 133. — Colorants du groupe du diphénylméthane, par A. G. A. F, p. 134. — Perfectionnements dans la préparation de matières colorantes, par Farbwerke Mühlheim, p. 135. — Matière colorante violette, par A. G. A. F., p. 140. — Matières colorantes bleues, par A. G. A. F., p. 140. — Matière colorante rouge violet et procédé de fabrication, par F. F. B., p. 141. — Matière colorante bleue, par A. G. A. F., p. 143.

Classe II. — *Groupe des phtaléines.*

Préparation de matières colorantes, par Cassella, p. 26. — Colorants de la série des rhodols, solides au savon, par F. M. L, p. 49. — Procédé d'alkylation des dialkylrhodamines, par F. M. L, p. 52. — Préparation de colorants jaunes, par B. A. S. F., p. 52. — Obtention d'acides rhodamines sulfoniques, par F. M. L.; p. 64. — Préparation d'éthers des rhodols, par Cassella, p. 99. — Colorants de la série des phtaléines teignant sur mordants, par Cassella, p. 99 — Colorants pour mordants de la série des phtaléines, par Cassella, p. 115. — Colorants de la série des phtaléines, par Fabriques Baloises, p. 136. — Fabrication de dérivés de la rhodamine, par C. P. C. A., p. 176.

Classe III. — *Couleurs azoïques.*

Perfectionnements dans la préparation de matières colorantes disazoïques, par K. Œhler et Cie, p. 25. — Perfectionnements dans la préparation de colorants azoïques et de produits intermédiaires, par F. F. B., p 26. — Production de nouvelles matières colorantes diazoïques, par B. A. S. F., p. 26. — Préparation d'un colorant pour laine, par F. M. L., p. 30. — Préparation de colorants allant du jaune orangé au rouge, par F. M. L., p. 30. — Préparation de nouvelles matières colorantes azoïques, par B. A. S. F., p. 31. — Préparation de nouveaux colorants azoïques et de nouveaux produits intermédiaires, par F. F. B., p. 32. — Production de teinture bleue sur laine, par A. G. A. F., p. 33. — Production de nuances rouges sur laine, par A. G. A. F., p. 36. — Colorants monoazoïques dérivés de l'acide acétyl-β_1-amido-α_3-naphtol-β_4-sulfonique, par F. F. B., p. 49. — Colorants disazoïques substantifs dérivés des acides diazo-sulfo-naphtol-sulfoniques, par K. Œhler, p. 49. — Colorants azoïques stables dérivés des acides périnaphtylènediaminesulfoniques, par B. A. S. F., p. 50. — Colorants trisazoïques, par F. F. B., p. 50. — Colorants disazoïques secondaires dérivés des acides nitroamidophénolsulfoniques, par B. A. S. F, p. 50. — Colorants polyazoïques noirs, dérivés de la métaphénylène ou métatoluylènediamine, par Œhler, p. 51 — Colorants disazoïques pour coton dérivés de l'$\alpha_1\alpha_2$-naphtylènediamine, par Léonhardt et C°, p. 51. — Colorants trisazoïques renfermant l'acide β_1-amido-α_3-naphtol-β_4-sulfonique comme composant final, par F. F. B., p. 53. — Procédé pour transformer les colorants azoïques dérivés de l'amidonaphtol 1 : 8 en colorants renfermant un groupe alphylsulfamidé, par Société pour l'industrie chimique, p. 53. — Colorants monoazoïques teignant la laine par l'addition de sels de cuivre en nuances bleues, par A. G. A. F., p. 54. — Fabrication de matières colorantes disazoïques en partant de l'acide o-diamidophénolparasulfonique, par C. P. C. A., p. 54. — Nouvelles matières colorantes et produits intermédiaires pour la préparation de colorants, par F. F. B., p. 56. — Nouvelles matières colorantes azoïques, par Société des produits Bayer, p. 57. — Production d'acide 1 ; chloro-3-amido-4 phénol 5-sulfonique et des diazoïques qui en dérivent, par B. A. S. F., p. 57. — Colorants disazoïques sur mordants, par A. G. A. F., p. 58. — Matières colorantes directes pour coton, par A G. A. F., p. 58. — Production d'un colorant bleu pour coton à l'aide de l'acétyl 1 : 4 : naphtylènediamine-p sulfo, par Manufacture Lyonnaise, p. 58. — Colorants monoazoïques sur mordants, par A. G. A. F., p. 58. — Colorants monoazoïques teignant la laine par addition de sels de cuivre en nuances bleues, par A. G. A. F., p. 59. — Colorant disazoïque susceptible d'être chromé sur fibre, par B. A. S. F., p. 59. — Matière colorante pour laine, par F. M. L, p. 60 — Préparation d'une matière colorante azoïque bleu rouge, par F. F B., p. 60. — Matière colorante violette, par B. A. S. F., p. 62. — Matière colorante azoïque, par B. A. S. F., p. 62. — Matière colorante azoïque, brune, par B. A. S F., p. 62. — Matières colorantes noires triazoïques par Kalle et Cie, p. 63. — Matières colorantes disazoïques, par F. F. B., p 63. — Matière colorante pour laine et procédé de fabrication, par F. M. L., p. 64. — Réduction des composés azoïques, par Bœhringer et fils, p. 98. — Matières colorantes disazoïques primaires dérivées de la α_1-β_2-naphtylènediamine-β_3-sulfonique, par Kalle, p. 99. — Colorants disazoïques secondaires dérivés des acides α_4-α_1-alkylnaphtylaminesulfonique, par F. F. B., p. 99. — Colorants disazoïques secondaires dérivés de la p-tolyl-$\alpha_1\alpha_4$-naphtylaminesulfonique, par F. F. B, p 99. — Colorants disazoïques secondaires dérivés de l'acétyl-p-amidobenzolazo-α-naphtylamine, par Levinstein Ld., p. 99. — Colorants disazoïques noirs, par A. G. A. F., p. 99. — Préparation de colorants au moyen d'amidobenzylamines, par F. M. L., p. 100. — Production d'un colorant bleu pour coton à l'aide de l'acide acétyl 1 : 4 naphtylènediamine-7-sulfonique, par Manufacture lyonnaise, p. 102. — Colorants bleus pour laine, par Manufacture lyonnaise, p. 102. — Matières colorantes monoazoïques oranges à rouges appropriées à la préparation des laques, par C. P. C. A., p. 103. — Colorants azoïques susceptibles d'être chromés sur la fibre, par B. A. S. F., p. 104. — Matière colorante disazoïque pour laine, par C. P. C. A., p. 104. — Perfectionnements dans la préparation des colorants azoïques, par F. F. B., p. 105. — Matières colorantes azoïques, par F. F. B., p. 108. — Matières colorantes bleues tétrazoïques, par K. Œhler, anilin und anilin farbenfabrik, p. 109. — Colorant disazoïque bleu, par B. A. S. F., p. 112. — Matière colorante jaune orangé, par B. A. S. F., p. 112. — Préparation de colorants azoïques substantifs, dérivés de l'acide carbonyldioxydinaphtylamine sulfonique, par F. F. B., p. 113. — Préparation de matières colorantes trisazoïques, dérivées de l'α_1-β_2-naphtylènediamine-β_3-sulfonique, par Kalle, p. 115. — Colorants disazoïques secondaires, dérivés des acides nitro p-amidophénolsulfoniques, par B. A. S F., p. 115. — Colorant disazoïque secondaire, dérivé du

monoacétyldiamidocrésol, par A. G. A. F., p. 117. — Colorant monoazoïque violet, dérivé de l'acide $\alpha_1\alpha_4$-amidonaphtol $\alpha_2\beta_4$-disulfonique, par B. A. S. F., p. 117 — Préparation d'un colorant disazoïque secondaire, par A. G. A. F., p. 119. — Colorant disazoïque secondaire direct, par A. G. A. F., p. 119. — Colorants disazoïques dérivés des acides nitroamidophénolsulfoniques, par B. A. S. F., p. 119. — Colorants azoïques substantifs dérivés des acides thiocarbonyldioxydinaphtylaminesulfoniques, par F. F. B., p. 120. — Préparation de colorants azoïques dérivés des acides dioxydinaphtyléthylènediaminesulfoniques, par F. F. B., p. 121. — Préparation de disazoïques et de polyazoïques, par la Société pour l'industrie chimique, à Bâle, p. 121. — Préparation de colorants disazoïques mixtes, par K. Œhler, p. 122. — Colorants directs dérivés du benzoylamidonaphtolsulfonique-β_1-α_3-β_4, par F. F. B, p. 123. — Colorants disazoïques pour coton, par Cassella, p. 123. — Colorants polyazoïques substantifs, par Kœhler, p. 124. — Préparation de monoazoïques bruns pour laine dérivés de l'acide mononitro-o amidophénolsulfonique, par F. M. L., p. 124. — Production d'acide p chloro o-amidosalicylique et d'un colorant diazoïque qui en dérive, par B. A. S. F., p. 125. — Préparation d'un colorant insoluble au moyen de 4-chloro-2-anisidine et de β-naphtol, par B. A. S. F., p. 125. — Production de colorants azoïques, par B. A. S. F., p. 127. — Colorants bleus pour laine, par Manufacture lyonnaise, p. 128. — Colorants bleus solides pour coton, par Manufacture lyonnaise, p. 128. — Nouvelles matières colorantes et produits intermédiaires, par K. Œhler, p. 130. — Préparation de colorants directs, par A. G. A. F, p. 131. — Préparation de nouveaux acides sulfoniques et de colorants qui en dérivent, par K. Œhler, p. 132. — Perfectionnements dans la production de colorants diazoïques par B. A. S. F., p. 132. — Colorants substantifs, par B. A. S. F., p. 135. — Préparation de colorants pour mordants, par B. A. S. F., p. 136. — Colorants azoïques, par B. A. S. F., p. 137. — Préparation de monoazoïques pouvant servir à la préparation de laques, par F. M. L., p 137. — Colorants monoazoïques pour mordants, par A. G. A. F., p. 137. — Nouveaux colorants azoïques, par F. M. L., p. 137. — Matières colorantes disazoïques bleu rouge et procédé de fabrication par K. Œhler, p. 138. — Matières colorantes polyazoïques noires, par F. M. L., p. 138. — Matière colorante diazoïque noire, par F. M. L., p. 139. — Matière colorante azoïque bleue, par A. G. A. F., p. 140. — Matière colorante azoïque brun rouge, par B. A. S. F., p. 141. — Matières colorantes disazoïques, par F. F. B., p. 143. — Nouvelle laque rouge, par B. A. S. F., p. 144. — Matière colorante diazoïque, par B. A. S. F., p. 144.

Classe IV. — *Groupe anthracénique.*

Préparation de matières colorantes de la série de l'anthracène, par B. A. S. F., p. 28. — Préparation de nouveaux colorants de la série de l'anthracène, par F. F. B., p. 28. — Matières colorantes de la série de l'anthracène, par B. A. S. F., p. 50. — Préparation de dérivés nitrés des acides alphylamidoanthraquinonesulfoniques, par B. A S. F., p. 50. — Matières colorantes de la série de l'anthraquinone, par B. A. S. F., p. 50 — Colorants bleus teignant sur mordants, dérivés des dinitroanthraquinones, par B. A. S. F., p. 51. — Colorants de la série de l'anthracène, par B. A. S. F., p. 51. — Production de colorants anthracéniques, par B. A. S. F., p. 54. — Production de principes colorants et de colorants sulfonés au moyen d'oxyméthylanthraquinonehalogénée, par B. A. S. F., p. 55. — Colorants sulfonés de la série de l'anthracène, par B. A. S. F., p. 56. — Matière colorante anthracénique violette, par B.A.S.F., p. 62 — Préparation de matières colorantes dérivées de l'anthraquinone, par F. F. B, p. 62. — Matière colorante anthraquinonique, par B. A. S. F., p. 63. — Préparation de dérivés sulfoniques des colorants anthracéniques, par B. A. S. F., p. 97. — Colorant bleu de la série de l'anthracène, par B. A. S. F., p. 101. — Matières colorantes de la série de l'anthracène, par B. A. S. F., p. 106. — Colorants de la série de l'anthracène, par B A. S. F., p. 107. — Matières colorantes anthraquinoniques bleues et procédé de fabrication, par F. F. B., p. 108. — Matières colorantes anthraquinoniques et procédé de fabrication, par F. F. B., p. 109 et 110 — Matière colorante bleue, par B. A. S. F., p. 110. — Matière colorante bleue pour laine, par F. M. L, p. 111. — Préparation de vert de quinizarine, par F. F. B., p. 116. — Préparation de colorants de l'anthrachryzone, par F. M. L., p. 117 — Préparation de dérivés bromés des amidooxyanthraquinones, par F. F. B, p. 117. — Colorants dérivés du produit intermédiaire de la naphtazarine, par F. M. L., p. 117. — Préparation d'alkyldiamidooxyanthraquinonesulfoniques, par F. M. L., p. 117. — Préparation de colorants bleus ou verts dérivés de l'anthracène, par F. F. B., p. 117. — Préparation d'oxyanthraquinones en partant de dérivés de la nitroanthraquinone, par F. F. B., p. 118. — Colorants azotés de l'anthracène, par F. F. B, p. 118. — Colorants bleus et verts de la série de l'anthracène, par F. F. B., p. 119. — Colorants de la série du vert de quinizarine, par F. F. B., p. 120. — Colorants cétoniques de la dioxynaphtaline-α_1-α_2, par M. Lange, p. 120 — Préparation d'acides tétraamidoanthraquinonesulfoniques, par F. M. L., p. 122. — Préparation de colorants de l'anthraquinone, par F. F. B., p. 123. — Colorants de la série de l'anthraquinone, par F. F. B., p. 124. — Fabrication de flavopurpurine pure seule ou mélangée avec l'isopurpurine et de l'alizarine avec obtention simultanée d'acide anthraflavique pur ou de son mélange avec l'acide isoanthraflavique et de la monoxyanthraquinone, par Société Wedekind, p. 126. — Matière colorante dérivée de l'anthracène, par F. F. B., p. 129. — Matières colorantes du groupe de l'anthracène, par B. A. S. F., p. 131. — Matières colorantes anthracéniques, par B. A. S. F., p. 132. — Préparation de dérivés de la naphtaline et leur application à la teinture et à l'impression par B. A. S. F., p. 132. — Préparation de colorants du groupe de l'anthracène, par F. F. B., p. 133. — Nouvelles matières colorantes, par B. A. S. F., p. 133. — Nouveaux dérivés de l'anthracène, par F. F. B., p. 134. — Colorants de la série de l'anthracène, par B. A. S. F., p. 136. — Nouveaux dérivés anthracéniques, par F. F. B, p. 137. — Matière colorante bleue, par B. A. S. F., p. 139. — Matière colorante verte de la série anthracénique, par B. A. S. F., p. 141. — Matière colorante anthracénique brune, par E. Simon, p. 141. — Matière colorante du groupe anthracénique, par B. A. S. F., p 142. — Matière colorante anthraquinonique verte, par F. F. B., p. 142. — Matière colorante anthraquinonique bleue, par F. F. B., p. 142. — Matière colorante de la série de l'anthraquinone, par B. A. S. F., p. 144. — Procédé pour obtenir des produits à base d'alizarine à l'état pulvérulent pour la teinture en bain unique, par F. M. L., p. 150.

Classe V. — *Colorants aziniques (safranines, indulines, etc.)*

Colorants bleus pour mordants dérivés des nitrosodialkylm-amidophénols, par Schaar-Rosenberg, p. 97. — Colorants jaunes pour laine, par Geigy, p. 100. — Colorants bleu vert pour mordants, par B. A. S. F., p. 123.

Classe VI. — *Colorants thiaziniques et colorants soufrés divers.*

B. A. S. F., p. 143. — Matière colorante brune sulfurée, par B. A. S. F., p. 144.

Classe VII. — *Acridines et dérivés.*

Préparation de matières colorantes jaune orangé appartenant à la série des acridines, par A. G. A. F., p. 29. — Colorants nouveaux de la série des acridines, par Manufacture Lyonnaise, p. 59. — Préparation de dérivés hydroxylés des acridines, par Cassella, p. 97. — Colorants nouveaux de la série des acridines, par Manufacture Lyonnaise, p. 102. — Matières colorantes jaunes dérivées de l'acridine et procédé de fabrication, par F. F. B., p. 110. — Préparation de colorants acridiniques au moyen de la benzaldéhyde, par B. A. S. F., p. 118. — Préparation de mesoiodoacridine, par Kalle, p. 119. — Nouveaux colorants de la série des acridines, par Manufacture lyonnaise, p. 126. — Nouvelles combinaisons de l'acridinium, par C. P. C. A., p. 128. — Matières colorantes de jaune à jaune orange de la série de l'acridine, par C. P. C. A., p. 128. — Préparation d'acridines hydroxylées, par Cassella, p. 130. — Colorants de la naphtacridine, par A. G. A. F., p 135.

Classe VIII. — *Colorant du groupe indigotique.*

Perfectionnement dans le procédé de réduction de l'indigo, par Société Flick frères, p. 27. — Préparation de nouveaux produits intermédiaires du groupe de l'indigo et de colorants qui en dérivent, par B. A. S. F., p. 28. — Préparation d'indigo, par F. M. L., p. 30 — Perfectionnements dans la production d'indigo en poudre, par B. A. S. F., p. 32. — Transformation de l'indigo sec en une poudre fine propre à la teinture, à la cuve, ainsi qu'à la préparation de pâtes d'indigo ne déposant pas, par B. A. S. F., p. 34. — Fabrication d'un produit de réduction de l'indigo, par C. P. C. A., p. 36. — Préparation d'indigo et de ses dérivés Az alkylés, par F. M. L., p. 51. — Préparation de dérivés du leucoindigo, stables à l'air, par B. A. S. F., p. 53. — Préparation de bleu d'indigo et de ses dérivés, par Guggenheim, p. 54. — Production d'indigo, par B. A. S. F., p. 55. — Préparation d'indigo mono et dibromé et mono et dichloré, par Rahgen, p. 55. — Procédé de réduction de l'indigo, par Chemische Fabrik Opladen, p. 55. — Production de composés halogénés de l'indoxyle et de dérivés bromés de l'indigo, par B. A. S. F., p. 57 — Production de dérivés monoacidylés de l'acide indoxylique et de l'indoxyle, par B. A. S. F, p. 57. — Extraction de l'indigo du Leucocarpus Cyanescens, par Compagnie française des chemins de fer au Dahomey, p. 58. — Préparation de composés leuco-indigotiques, par B. A. S. F., p. 60. — Préparation de dérivés de l'indoxyle, par F. M. L., p. 60. — Production d'indigo mono et dibromé et d'indigo mono et dichloré, par Rathjen, p. 102. — Conversion du leuco-indigo en indigo et application à la teinture, par B. A. S. F., p. 106. — Indigo artificiel et procédé de fabrication, par Société des usines du Rhône, p. 110. — Préparation d'indigo artificiel, par F. M. L., p. 110. — Nouveau dérivé de l'indigo blanc, par B. A. S. F., p. 111. — Nouvel indigo blanc, par B. A. S. F., p. 111. — Indigo rapidement soluble dans les cuves, par B. A. S. F., p. 111. — Préparation d'une pâte d'indigo soluble, par E. Flice, — p. 111. Obtention d'indigo au moyen de leucodérivés, par B. A. S. F., p. 112. — Procédé pour transformer le leuco-indigo en bleu d'indigo, par B. A. S. F., p. 113. — Préparation d'indigo, par B. A. S. F., p. 114. — Préparation d'indigo, par H. Erdmann, p. 115. — Procédé de purification de l'indigo brut, par C. P. C A, p. 126. — Production de colorants indigotiques halogénés, par B. A. S F., p. 127. — Préparation de mono et dibromoindigo et méthode d'application, par A. Rahtjen, p. 130. — Préparation d'indigo artificiel, par Geigy, p, 136. — Procédé d'obtention d'un indigo substitué, par B. A S. F., p. 139. — Sulfodérivé d'un indigo substitué, par B. A. S. F., p. 139. — Préparation d'un indigo rapidement soluble dans les cuves, par B. A. S. F., p. 140. — Préparation d'une pâte d'indigo soluble, par E. Flice, p. 140. — Nouvel acide monoacétindoxylique, par B. A. S. F., p. 144. — Préparation de cuves d'indigo au moyen d'indigo finement divisé, par B. A. S. F., p. 151.

Classe IX. — *Couleurs produites sur fibre.*

Procédé pour produire des nuances brunes solides sur coton et autres fibres végétales, par Société Levinstein, p. 33. — Production de matières colorantes sur la fibre en traitant avec des corps nitrodiazoïques le coton teint avec colorants contenant du soufre, par Manufacture lyonnaise de matières colorantes, p. 33. — Préparation sur la fibre de colorants solides au lavage, par F. F. B., p. 35. — Développement des colorants soufrés sur la fibre, par Société pour l'industrie chimique, à Bâle, p. 36. — Procédé pour produire l'indigo sur la fibre, par Kalle, p. 122.

Classe X. — *Colorants divers.*

Production d'un noir ne virant pas au vert et obtenu par oxydation ou par vaporisation, par C. P. C. A., p. 37. — Production d'un colorant bleu, par Manufacture lyonnaise, p. 101. — Production de colorations au moyen de pigments, par Stévenson, p. 106. — Procédé pour obtenir un noir d'oxydation inverdissable, par Dr C. Dreher, p. 124. — Nouveau procédé pour extraire une matière colorante des gousses ou cosses de cotonnier et nouveau produit obtenu, par American by products Cie, p. 126.

Classe XI. — *Produits intermédiaires.*

Production d'éthers phénylglycineorthocarboniques, par Chemische Fabrik von Heyden, p. 14. — Production de produits nouveaux de la série du stilbène, par Société anonyme des produits Bayer, p. 21. — Oxydation du groupe méthylique d'hydrocarbures aromatiques et de leurs dérivés, par B. A. S. F., p. 22. — Production d'acide phénylglycine o-carboxyle, par B. A. S. F., p. 22. — Fabrication d'acide phényl-o-carboxylique, par C. P. C. A., p. 22. — Préparation de produits intermédiaires à la fabrication des matières colorantes, par A. Grœn, A. Meyenberg et The Clayton Anilin C°, p. 25. — Préparation de dioxy-b-dinaphtylaminedisulfonique, par F. F. B., p. 49. — Préparation de dinitrodioxydiphénylmétaphénylènediamine, par B. A. S. F., p. 50. — Préparation de produits de condensation de dérivés p-nitrosés des amines tertiaires avec les dérivés du toluène ou du xylène, par F. Sachs, p. 52. — Préparation des acétates des amines aromatiques, par F. F. B., p. 52. — Préparation des produits de condensation des nitrosés avec les combinaisons méthyléniques, par F. Sachs, p. 52. — Préparation des amines aromatiques mono et

dialkylées, par B. A. S F., p. 53. — Préparation d'un nouveau composé amidé, dit acide amidotolyloxaminesulfonique A, par Schœllkopf, Hartford et Hanna, p. 53. — Production de dérivés anthracéniquees, par Société des produits Bayer, p. 54. — Préparation de la métatolylaldéhyde-orthosulfonée, par Société chimique des usines du Rhône, p. 58 — Préparation de nitrobenzaldéhyde, par B. A. S. F., p. 60. — Procédé de transformation des matières colorantes, par F. M. L., p. 61. — Nouveau mordant, par B. A. S. F., p. 61. — Procédé pour donner de la stabilité aux bases nitrosées, par F. M. L , p. 61. — Production de nouvelles bases aromatiques, par Erdmann, p. 94. — Fabrication de dérivés de la naphtaline contenant de l'azote, par C. P. C. A., p. 95. — Production d'acide acétylphénylglycine-o-carboxylique, par B. A. S. F., p. 96. — Préparation d'acides m-amidotolyloxaminesulfonique, par Schœllkopf, Hartfort et Hanna C°, p. 98. — Procédé électrolytique pour la préparation de dérivés azo et hydrazoïques, par F. F. B., p. 98. — Préparation électrolytique de la benzidiue, par W. Löb, p. 98. — Préparation de produits de condensation des périnaphtylènediamines et de l'acétone, par B. A. S. F., p. 98. — Préparation de mésochloro et mésobromoacridine, par Kalle, p. 98. — Préparation d'un produit de condensation soluble dans les alcalis dérivés de la dinitronaphtaline α_1 α_4 et des phénols, par F. M. L., p. 98. — Préparation de dérivés sulfocyanés des o et p-dinitro-oxydiphénylamines, par B. A. S. F., p. 99. — Préparation de dérivés de la β-naphtylamine, par B. A. S. F., p. 100. — Préparation d'acides amidobenzoïques substitués et d'acide anthranilique, par Pertsch, p. 107. — Préparation d'ortho et de chlorobenzaldéhyde. par Kalle, p. 111. — Aldéhyde nitrotoluique, par Société des usines du Rhône, p. 111 — Composé acétonique de l'aldéhyde nitrométatoluique, par Société des usines du Rhône, p. 111. — Purification de l'anthracène brut, par E Wirth, p. 113. — Préparation d'urées et de sulfo-urées non symétriques de la série de la naphtaline, par F. F. B., p. 113. — Préparation de monoiodo et monobromo dérivés des hydrocarbures aromatiques, par Kalle, p. 113. — *Préparation de dérivés de la napthacridine*, par F. Ullmann, p. 113. — Préparation de produits de condensation de l'aldéhyde formique avec les diamidoanthraquinones, par B. A. S. F., p. 114 — Préparation de chlorhydrate d'α isatine anilide, par Geigy, p. 114. — Préparation d'acides amidosalicyliques sulfonés, par J. Turner, p. 114. — Réduction de dérivés nitrés et azoïques en employant l'étain, par Bœhringer et fils, p. 114. — Préparation de thiourées dissymétriques, dérivées de la naphtylaminesulfonique, par F. F. B., p. 115. — Préparation de l'1 : 4-nitroacétylamidoanthraquinone et de l'1 : 4 nitroamidoanthraquinone, par F. F. B., p. 116. — Préparation de dérivés sulfureux de l'α-isatineanilide, par Geigy, p. 116. — Préparation d'acide anthragallolsulfonique, par F. F. B., p. 117. — Préparation de sels de phénazthionium, par A. G. A. F., p. 118. — Préparation de bromo-β-amidoalizarine, par B. A. S. F., p. 119. — Préparation de produits dihalogénés de la 1 : 5-diamidoanthraquinone sulfonique, par F. F. B , p. 119. — Préparation de dérivés de la β-naphtylamine, par B. A. S. F., p. 120. — Préparation de tétra-amidoanthraquinonesulfoniques, par F. M. L., p. 120. — Préparation de produits de condensation des p amidophénols avec les bisulfites, par F. M. L., p. 121. — Transformation des α-alphylidoanthraquinones en composés acridiniques, par F. F. B., p. 121. — Préparation de l'o-dinitrodiphényle, par F. Ullmann, p. 122. — Préparation de l'acide isatoïque, par F. M. L., p. 122. — Préparation d'acide trinitrobenzoïque au moyen de trinitrotoluène, par Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, p. 122. — Préparation de dérivés Az acidylés des éthers indoxyliques, par Farbwerke Mühlheim, p. 122. — Préparation de nitrorésorcine, par Kalle, p. 122. — Préparation de dérivés naphtaléniques azotés, solubles dans les alcalis, par F. M. L., p. 122. — Production du phénylamidoacétonitrile et de ses homologues et produits de substitution, par C. P. C. A., p. 126. — Préparation de nouveaux produits pouvant servir à la fabrication des matières colorantes, par B. A. S. F., p. 130. — Aldéhyde nitrotoluique, par Société des usines du Rhône, p. 140. — Composé acétonique de l'aldéhyde nitrométatoluique, par Société des usines du Rhône, p. 140. — Préparation d'ortho et de chlorobenzaldéhyde, par Kalle, p. 140. — Dérivé de l'acide phénylglycocolleorthocarboxylique, par B. A. S. F., p. 144. — Préparation de l'acide acétylphénylglycocolleorthocarboxylique, par Farbwerke Muhlheim, p. 144. — Préparation des acides sulfonés ou carbonés des paraphénylènediamines, dissymétriquement dialcoylés, par Kalle, p. 145. — Préparation de l'acide phénylglycineorthocarbonique, par F. M. L., p 146. — Préparation d'acide phénylglycineorthocarbonique, par B. A. S. F., p. 147. — Préparation de bases tertiaires de la série du diphényle, par Rosenthal, p. 147. — Préparation d'acide phénylglycine-orthocarbonique, par von Schilling, p. 147. — Préparation de la triméthylhexahydroxybenzylamine, par F. M. L., p. 148. — Production de dérivés diphényliques, par Ullmann, p. 157. — Procédé pour obtenir des dérivés oxazoïques par voie électrolytique, par F. M. L., p. 152. — Obtention d'alcool amidoparaoxybenzylique, par F. F. B., p. 168. — Production de nouveaux produits azotés de la série de l'anthracène, par F. F. B., p. 169. — Production d'un nouvel acide 2 : 7-amidonaphtolmonosulfonique, par Manuf. lyonnaise, p. 170. — Oxydation des groupes méthyles des hydrocarbures aromatiques, par B. A. S. F., p. 70. — Production de dérivés de la série anthracénique, par F. F. B., p. 173 — Production d'acide parachloro-o-amidophénolsulfonique, par A. G. A. F., p. 175. — Production de nouvelles matières chimiques, par Saciété anonyme des produits Bayer, p 193. — Préparation de l'acide monoalphylé-α-1-naphtylamine-α_4-sulfonique, par Kalle, p. 193. — Procédé de préparation des dérivés indoxylés au moyen des glycines aromatiques, par Deutche Gold und Silber Anstalt, p. 196.

Classe XII. — *Nouveaux procédés de teinture, impression, etc*

Mordançage des tissus teints, par Kalle et Cie, p. 33. — Procédé pour augmenter la solidité à l'eau des teintes obtenues sur la fibre végétale avec les colorants substantifs, par Farbwerke Mülheim, p. 33. — Impression du coton à l'aide des colorants soufrés, par Société anonyme des produits Bayer, p. 33. — Teinture aux couleurs sulfureuses, par Descat, p. 34. — Couleurs pour l'impression chimique, par Hoz, p. 34. — Procédé pour éviter l'affaiblissement des cotons teints, par Manufacture lyonnaise de matières colorantes, p. 35. — Préparation d'une pâte indigo soluble, par Flick frères, p 35. — Impression d'indigo sur laine, soie et coton, par B. A. S. F., p 35. — Procédé pour teindre la laine en nuances solides à la lumière, par Société anonyme des produits Bayer, p. 35. — Traitement ultérieur des teintures obtenues au moyen des colorants sulfurés sur coton, par A. G. A. F., p. 35. — Réserves sur tissus teints avec des colorants soufrés, par Manufacture lyonnaise de matières colorantes, p. 36. — Procédé pour éviter l'affaiblissement de la fibre dans l'emploi des colorants directs pour coton qui doivent subir un traitement ultérieur aux sels métalliques sur la fibre, par F. F. B., p. 36. — Procédé pour teindre les fibres animales et les tissus mélangés en colorants sulfurés, par Société pour l'industrie chimique, à Bâle, p. 36. — Procédé de teinture, par A. G. A. F., p. 61. — Teinture en rouge turc, par B. A. S. F., p. 61.

N

O

P

Q

R

S

Y

Z

Table Alphabétique des noms d'Auteurs de Brevets (*)

(*) Les numéros inclus entre parenthèses désignent les brevets étrangers.

N

O

P

Table des Rubriques sous lesquelles sont classés les Brevets

LE MERCURE SCIENTIFIQUE

MÉMORIAL DE CHIMIE INDUSTRIELLE, DE PHARMACIE ET D'HYGIÈNE

(COMPLÉMENT DU *MONITEUR SCIENTIFIQUE*)

Prix du numéro : 50 c. — Pour un an, France : 5 fr. — Etranger : 6 fr.

Direction et Administration : 12, rue de Buci, Paris.

SOMMAIRE

DU

NUMÉRO DE DÉCEMBRE 1901

DE LA

MÉDECINE SCIENTIFIQUE

Prix : Pour un an, France, 6 fr. — Etranger, 7 fr.
Pour les abonnés du *Moniteur Scientifique*, 5 fr.

DIRECTEUR :
G. QUESNEVILLE
DOCTEUR ÈS SCIENCES, DOCTEUR EN MÉDECINE
Professeur agrégé à l'Ecole de pharmacie

SOMMAIRE

DU

NUMÉRO DE JANVIER 1902

DU

MERCURE SCIENTIFIQUE

NOTE SUR LES

PROCÉDÉS ANCIENS ET MODERNES
D'IMPRESSION DES TISSUS DE COTON

Par **M. O. Piequet.**

(*Bulletin S. I. de Rouen*, 1901, n° 3.)

Les sources auxquelles on peut puiser pour se documenter sont d'autant moins nombreuses que l'on remonte plus haut dans l'histoire de l'industrie, et dans beaucoup de cas où il serait intéressant d'avoir sous les yeux et les tissus, et les procédés de fabrication, l'un des deux éléments fait défaut.

L'indienne, est-il besoin de le dire, a eu son berceau dans l'Inde ; dans ce pays, les procédés de fabrication n'ont pas varié depuis des siècles, et on en trouve la description dans Pline l'Ancien. Il ne faut pas s'attendre à trouver des renseignements vraiment précis dans les ouvrages de Pline, qui doit être considéré, si l'on peut s'exprimer ainsi, comme le précurseur, et aussi le modèle des écrivains dits « vulgarisateurs » traitant volontiers de toutes choses connues et même de quelques autres. Il effleurait tous les sujets, les développait même souvent avec complaisance, mais sans les approfondir ; il n'avait, d'ailleurs, pas la prétention d'écrire des traités de fabrication : les métiers manuels n'étaient pas assez en honneur de son temps, pour qu'il condescendît à les étudier de près et à les décrire en détail, et il n'est pas étonnant que l'on rencontre chez lui des erreurs de fait ou d'interprétation.

C'est à la suite de son livre de l'*Art de la peinture* qu'il s'occupe de l'impression, ou plutôt, de la peinture des tissus destinés au vêtement (1). D'après lui, les Egyptiens connaissaient un moyen particulier de teindre les tissus en couleurs variées, permettant d'obtenir des dessins tranchant sur le fond uniforme donné par la teinture.

Ici se place une discussion, non encore terminée, entre les divers interprètes de Pline : on teint, dit l'auteur latin, les tissus blancs après leur avoir appliqué non pas des couleurs, mais des produits capables d'absorber les couleurs. C'est sur ces mots *sed colorem sorbentibus medicamentis* que les traducteurs ne sont pas d'accord. S'agit-il de *mordants*, c'est-à-dire de produits capables de s'unir à la fois au tissu et à la couleur, comme les sels d'alumine et de fer employés déjà depuis des siècles dans la teinture en garance et autres produits du même genre, ou bien, au contraire, est-il question de *réserves*, produits s'opposant à la fixation de la couleur ? Peut-être pourrait-on mettre d'accord les dissidents en adoptant à la fois les deux traductions : le genre *réserve* était connu de temps immémorial dans l'Extrême-Orient; on enduisait les tissus, soit par impression, soit par tout autre moyen, d'une bouillie faite de graisse ou de cire fondue et d'argile fine ou de kaolin, puis on teignait en indigo. Souvent, cette dernière teinture se faisait — et se fait encore dans les mêmes pays — par brossage du bain colorant, et non par trempage, ce qui donnait un envers très différent de l'endroit.

(1) Le nom de *toiles peintes*, employé souvent pour désigner les tissus imprimés, n'est plus guère usité de nos jours. Dans l'origine, la peinture avait dans la préparation de ces tissus, une plus grande part que l'impression proprement dite, tandis qu'aujourd'hui elle n'intervient plus que dans des cas tout à fait exceptionnels.

Par contre, on dit toujours des *papiers peints* pour désigner des papiers dont la fabrication a subi les mêmes modifications que celles des tissus.

Des vêtements trouvés dans les nécropoles de la Haute-Egypte ont été imprimés de cette façon : on peut citer comme exemple la petite tunique d'enfant trouvée à Ackmim, l'ancienne Panopolis, par M. Forrer. Cette tunique est ornée de losanges formés par des lignes sinueuses, avec un point à chaque intersection, formant comme le nœud d'un filet. Une rosace est placée au milieu — ou à peu près — de chaque losange. Le dessin est en blanc, ou plutôt en écru, sur bleu d'indigo. Les tissus de lin, comme celui de cette tunique, se teignent, on le sait, très facilement en indigo sans qu'il soit besoin de les blanchir, ni même de les débouillir préalablement. L'outillage nécessaire à la confection du dessin était fort simple, et devait se réduire à trois planches ou formes : l'une pour la ligne ondulée, une pour le point ou nœud, l'autre pour la rosace. Les archéologues ont eu quelquefois la bonne fortune de trouver dans les nécropoles, non seulement les tissus imprimés, mais encore les cachets ou planches ayant servi à leur décoration, ce qui permet d'affirmer avec certitude que l'impression des tissus au moyen de planches remonte au moins à l'époque où vivait Pline, c'est-à-dire aux premières années de l'ère chrétienne, Pline étant contemporain du Christ. Il est, à ce propos, un point qu'il serait vraiment regrettable d'omettre, et qui justifierait l'autre interprétation du texte de Pline : c'est une tradition persane assurant que l'inventeur de la teinture à mordant est Jésus-Christ lui-même. Les Perses, dont les tissus imprimés ont été, autrefois, renommés à l'égal des toiles de l'Inde, avaient d'importants ateliers de teinture et d'impression qui s'appelaient « ateliers du Christ », du nom du patron qu'ils avaient adopté. La légende, que nous ne prétendons pas présenter comme un article de foi, vaut cependant la peine d'être racontée. La voici en quelques mots, d'après l'*Enfance du Sauveur* de Sike :

« Jésus étant ouvrier chez un teinturier, son maître lui donna à teindre des étoffes en diverses couleurs. Ayant remarqué que Jésus avait mis dans la même chaudière les tissus destinés à recevoir des couleurs différentes, le teinturier, pensant qu'il s'était trompé, se hâta de les retirer et s'aperçut avec stupéfaction que, contre toute apparence, son ordre avait été fidèlement exécuté, et que chacune des étoffes avait bien la couleur qui lui était destinée. »

La tradition ne dit pas, et on peut regretter cette lacune, s'il s'agissait de teinture unie ou d'impression ; mais, comme à cette époque, les sels d'alumine et de fer étaient connus et employés dans la teinture, on pouvait parfaitement obtenir, par exemple, dans un bain de garance, des couleurs bien tranchées, comme le rouge et les divers tons de rose, avec les sel d'alumine, le violet et le noir avec les sels de fer, le grenat ou puce avec le mélange des deux. C'est par ces moyens si simples que l'on a fabriqué, pendant de très longues années et jusque vers notre époque, l'article dit « garancine » et les nombreux genres dérivés qui, grâce à leur grande solidité et au parti que le talent des dessinateurs a su tirer d'une palette si restreinte, ont toujours joui d'une vogue méritée.

Dès son origine, en effet, l'impression constituait en quelque sorte une industrie secondaire, destinée à produire à meilleur marché que les originaux les tissus dont le dessin était obtenu par le tissage ou par application de broderies. Les brocarts, où l'or et l'argent tissés formaient des dessins riches et d'un prix très élevé, s'imitaient en impression par un procédé qui n'a guère varié ; on imprimait une sorte de colle ou de

vernis, et tandis que le dessin était encore humide, on le saupoudrait d'or et d'argent moulus. Après séchage, l'excédent de métal non fixé s'enlevait soit avec une brosse, soit en battant le tissu avec des baguettes. Nous avons vu, il n'y a pas encore bien longtemps, opérer exactement de la même façon, mais nous devons dire que l'or et l'argent étaient économiquement remplacés par des poudres d'étain ou de bronze ; il est presque inutile d'ajouter que ces derniers tissus ne peuvent avoir la prétention d'égaler en durée ceux que nous ont transmis le moyen âge et les époques antérieures.

Il y a lieu de faire remarquer ici que les couleurs d'impression n'étaient pas forcément les mêmes que les couleurs de teinture, c'est-à-dire qu'elles ne constituaient pas toujours une union ou combinaison stable entre la fibre et la matière colorante. L'impression des tissus avait de nombreux points de contact avec l'imprimerie typographique, et on se servait fréquemment de couleurs à l'huile et même de couleurs à l'eau. Dans ces conditions, le nom, d'ailleurs tout relatif, de « couleurs bon teint » pourrait s'appliquer aux couleurs à l'huile, bien qu'un savonnage énergique pût suffire à les faire disparaître. Ces procédés avaient un avantage considérable : comme on n'avait pas à s'inquiéter du mode de fixation des couleurs, leur nombre était pour ainsi dire illimité, et toute couleur servant à la peinture ordinaire pouvait aussi être appliquée par impression.

Au moyen âge, les imprimeurs sur tissus n'étaient pas nettement séparés des peintres proprement dits ; le peintre chargé d'orner des tissus destinés soit au vêtement, soit à l'ameublement, trouvait une économie considérable de travail et de temps dans l'emploi de formes ou de patrons, lorsqu'il avait à reproduire un grand nombre de fois le même sujet. Il se faisait alors son propre graveur sur bois ; il jouissait d'une grande liberté dans l'exercice de son art, et n'était pas limité dans ses moyens d'exécution comme les autres artisans, obligés de se grouper en corporations. On remarque souvent que dans les impressions du moyen âge, des sujets isolés et répétés ont bien tous la même forme, le même contour; mais diffèrent entre eux par la couleur, unie dans quelques-uns, variée, fondue, dégradée dans les autres, ce qui donne à l'ensemble un cachet tout particulier, où l'on peut reconnaître la main même de l'artiste. C'est qu'en effet, pour les tissus d'une certaine valeur, l'imprimeur avait le soin de *peindre* sur la planche, au lieu de l'imprégner uniformément de couleur sur un châssis, comme cela se fait dans les genres ordinaires. On a imité depuis ces effets par des moyens plus rapides et plus réguliers, qui portent le nom de *fondus*, mais dans les pays où l'industrie ne se modifie qu'avec une infinie lenteur, comme la Chine, on fait encore usage aujourd'hui de ces procédés, plus coûteux, mais aussi beaucoup plus artistiques.

Au XVIe siècle, et peut-être déjà au XVe, on avait imaginé un procédé ingénieux d'imitation des velours : un vernis formé de térébenthine et d'huile de lin était, après l'impression, saupoudré de tontisse de laine ; on opérait de la même manière que pour les impressions métalliques dont nous avons parlé. Nous avons vu récemment dans une communication faite à la Société industrielle de Mulhouse la description d'une fabrication moderne, ne différant guère de ce procédé que par l'emploi d'une dissolution de caoutchouc au lieu de vernis.

La gravure des planches d'impression fit surtout de notables progrès au XVIIIe siècle ; dès la fin du XVIIe, on avait en Allemagne fait de l'impression au rouleau pour certains genres bon marché, imitant la dentelle, et même pour des dessins à fleurs.

Le rouleau était en bois, et le dessin, creusé en réserve, donnait un effet blanc sur fond noir. La machine à imprimer était des plus primitives : un bâti en bois supportait le rouleau gravé et un rouleau presseur. La couleur était mise à la main sur le rouleau gravé, au moyen de deux tampons semblables à ceux qui servaient alors pour l'impression typographique ; la pression était donnée par deux vis placées à chaque extrémité du rouleau imprimeur. Trois ouvriers étaient nécessaires pour la mise en marche de la machine ; l'un guidait l'étoffe à son entrée, le second encrait le rouleau gravé et l'autre tournait ce rouleau avec une manivelle. Ce système, tout rudimentaire qu'il fût, donnait une production notablement supérieure à l'impression à la main, mais ne permettait d'obtenir que des articles grossiers.

C'est dans la seconde moitié du XVIIIe siècle, que l'impression des tissus commença à employer des procédés qui la rapprochent de l'industrie actuelle.

Il ne peut être question, ici, de faire l'historique des procédés d'impression et de citer, dans leur ordre chronologique, les découvertes réalisées dans tous les pays ; de plus autorisés que nous à tous égards ont reculé devant cette tâche, malgré l'importance des documents qu'ils avaient pu réunir. Il est, en effet, fort difficile d'apprécier la valeur réelle de ces documents. Comme le fait remarquer justement Persoz, « l'intérêt d'un fabricant l'oblige souvent à ne revendiquer l'honneur d'une découverte, que le jour où les heureux efforts d'un concurrent vont lui en disputer les avantages. C'est alors que les avis se partagent, et souvent l'opinion publique se déclare contre celui en faveur duquel elle devrait se prononcer.

Il y aurait un moyen sûr et incontestable d'établir la priorité d'une invention ou d'un perfectionnement dans la fabrication : ce serait d'extraire des livres *dormants* des divers établissements, les échantillons de même espèce, d'en confronter les dates, les procédés exacts d'obtention, et de contrôler l'une par l'autre ces indications. Quant aux noms plus ou moins arbitraires dont on se sert pour qualifier les différents genres, ils ne sauraient offrir un moyen sûr de déterminer la date de leur création ».

On comprend aisément que rien n'est plus facile à un fabricant plus ou moins scrupuleux, que de donner à un article, pour le lancer, un nom de fantaisie, bien que le mode de fabrication n'en soit pas absolument nouveau.

Dans le second quart du XIXe siècle, on donnait volontiers des noms d'actualité aux genres sur lesquels on cherchait à appeler l'attention du public : un général victorieux, un héros de roman, un titre d'opéra, étaient, sans qu'on les consultât, les parrains du tissu nouveau ou prétendu tel.

Or, il arrivait souvent que le nom constituait la seule nouveauté de l'article, comme dans les deux exemples que cite Persoz : on a cru et écrit que la découverte des fonds verts imprimés en blanc enlevage datait de l'époque du siège d'Anvers, parce qu'ils portaient le nom du général *Chassé;* on pouvait penser que cette invention avait été faite en France ou en Belgique, en 1832, tandis qu'elle vient d'Angleterre et date de 1827.

En partant du même principe, le genre *Robin des bois* (fond rouge avec impression noire), qui a eu beaucoup de succès, et qui se fait encore maintenant par grandes

quantités par des procédés bien différents, il est vrai, aurait pris naissance vers 1824, et cependant il était exécuté plus de douze ans auparavant sous une autre dénomination.

Il est, par contre, une autre série de points de repère dans lesquels on peut avoir confiance, avec la certitude de ne jamais faire fausse route : ce sont les étapes successives franchies par les sciences, et en particulier par la chimie.

Aucune industrie n'a suivi d'aussi près, n'a profité plus rapidement que la teinture et l'impression de tous les progrès réalisés en chimie.

En 1790, Berthollet fit paraître ses importants travaux sur l'art de la teinture; l'industrie lui doit, en outre, parmi tant de découvertes utiles, le blanchiment au chlore, et surtout l'énoncé des lois qui régissent les doubles décompositions. On peut dire des *lois de Berthollet*, qu'elles règlementent toutes les opérations de la teinture et de l'impression : leur connaissance approfondie et raisonnée est comme la clé qui permet de résoudre les questions les plus compliquées, et c'est à l'enseignement de Berthollet qu'Oberkampf et son chimiste Widmer doivent la plus grande partie de leurs succès.

Il n'est pas possible de faire une étude sur l'impression des tissus sans s'arrêter au nom d'Oberkampf, comme le voyageur qui, parcourant une longue route, arrive au point culminant, où une aimable hospitalité lui est réservée, et d'où, après avoir largement réparé ses forces, il n'a plus qu'à se laisser aller sans fatigue pour achever son voyage.

L'histoire de ce grand industriel et de cet homme de bien qui, né dans le margraviat d'Anspach, devint un si bon Français, serait à elle seule aussi intéressante que tout le reste de l'histoire de l'impression, mais cette histoire est faite et bien faite, et nous n'avons qu'à y puiser, aidé d'ailleurs par des souvenirs de famille, aujourd'hui séculaires.

On sait qu'avant 1759, la fabrication des indiennes était interdite en France, grâce à l'opposition des fabriques de Lyon et de Normandie, qui craignaient la concurrence pour leurs articles tissés.

L'importation était aussi sévèrement prohibée, et ce n'était que par fraude que les manufactures de la Suisse et de la région avignonnaise (Comtat Venaissin) parvenaient à introduire en France des tissus imprimés, que les agents de la douane, peu galants à cette époque, arrachaient en pleine rue de dessus les épaules des femmes.

Malgré ces rigueurs, ou probablement à cause d'elles, les toiles peintes avaient acquis une telle faveur dans le goût général, que l'on en permit d'abord l'introduction en France moyennant un droit de 135 francs par quintal, puis un édit royal du 9 novembre 1759 en autorisa la libre fabrication.

Rappelons simplement que c'est le 1er mai 1760, que la première pièce de toile fut imprimée à la petite usine de Jouy-en-Josas, par Oberkampf lui-même, qui avait été à la fois, dans cette circonstance, dessinateur, graveur, imprimeur et teinturier.

En 1761, il fabriqua 3 600 pièces d'indiennes ; ces nouveaux tissus étaient déjà très recherchés et on aurait pu en vendre quatre fois plus. Les moyens d'impression étaient des plus simples : ce n'est que dans le courant de l'année 1800 que l'impression au rouleau donna ses premiers produits. Les couleurs étaient imprimées à la planche, sauf le bleu d'indigo. On employait comme couleur d'impression une cuve d'indigo très concentrée, épaissie à la gomme : c'était une solution d'indigo réduit par le sulfure d'arsenic ou orpiment additionné de chaux ou de potasse, et on l'appliquait au moyen de pinceaux grossiers formés d'une baguette d'osier écrasée ou plutôt mâchée à l'une de ses extrémités. Les *pinceauteuses* de Jouy se servaient de pinceaux confectionnés par elles-mêmes de leurs propres cheveux.

Oberkampf avait, dès l'origine, pris comme règle de ne fabriquer que du grand teint. Il possédait de son père les meilleurs procédés de fabrication des fonds bleus avec dessin réservé en blanc, et ce qui était d'une bien plus grande importance, l'impression de dessins bleus sur fond blanc, qui n'était autre que le *bleu de pinceau*, seul moyen alors connu de fixer l'indigo.

Les couleurs à la garance sur mordants de fer et d'alumine, les bistres au manganèse, les bleus faïencés à l'indigo, et les couleurs d'application, constituaient les principaux genres d'Oberkampf.

La partie chimique de la fabrication était l'objet de tous les soins, les genres les plus simples étaient faits avec une perfection que l'on ne dépasse guère aujourd'hui. Widmer, neveu d'Oberkampf et chef de la fabrication, était un chimiste habile ; il était particulièrement fier d'une lettre de félicitations reçue en 1796 du Comité des poudres et salpêtres de Paris, qui mentionnait la commune de Jouy comme ayant fourni le plus fort contingent et les plus beaux cristaux de salpêtre lorsque les nécessités de la défense nationale avaient exigé le concours de toutes les bonnes volontés pour l'approvisionnement des poudrières de la République.

C'est à Widmer, ou à la maison Oberkampf, que l'on peut attribuer la découverte ou tout au moins les premières applications industrielles du fixage des couleurs à la vapeur.

Deux genres principaux existaient dans la fabrication : 1° les couleurs d'application, parmi lesquelles la plus solide était le bleu de pinceau à l'indigo ; ces couleurs étaient simplement imprimées à la planche ou par tout autre moyen, étendues à l'air pour les fixer autant qu'il était possible, et laissées telles quelles ou quelquefois lavées pour enlever l'épaississant, lorsque la solidité des couleurs le permettait.

2° L'article teint : on imprimait des mordants de fer ou d'alumine, convenablement épaissis, seuls ou mélangés entre eux, on étendait à l'air ou dans une chambre humide, puis on fixait le mordant par un passage au bain de bouse de vache, on lavait et on teignait en garance, gaude, campêche, etc.

Nous trouvons à ce propos un moyen assez original imaginé par Widmer pour se soustraire aux indiscrétions de la douane anglaise.

Envoyé en Angleterre pour recueillir des renseignements de toutes sortes, il avait écrit ses notes sur de la percaline avec de l'encre d'alumine complètement incolore. Rentré en France, une teinture en garance servit de « révélateur » et transforma le linge de Widmer en documents précieux.

Les impressions par double décomposition, consistant par exemple à imprimer un sel de manganèse, de fer, de cuivre, à mettre en liberté l'oxyde colorant, à le suroxyder ensuite, forment encore une troisième catégorie qui peut au besoin se rattacher à la seconde.

(*A Suivre*).

L'INDUSTRIE DU CIMENT
AUX ETATS-UNIS

(*Diplomatic and Consular Reports*, 1901, juin, n° 5564.)

La fabrication du ciment de Portland et autres se développe rapidement aux Etats-Unis ; mais, par suite de la demande croissante, la quantité importée n'a pas diminué dans la même proportion et il est probable qu'il s'écoulera bien des années avant que la production locale soit suffisante pour satisfaire la demande sans qu'on ait besoin d'avoir recours aux importations d'Europe.

En 1891 — 13,2 seulement du ciment employé aux Etats-Unis étaient de fabrication américaine, tandis qu'en 1899 cette proportion avait atteint 73,9 ; mais il semble que les acheteurs et les ingénieurs aient encore de grandes préventions contre le produit du pays, quoique les fabricants de ciments américains soutiennent que la qualité de leur produit est au moins égale à celle du ciment allemand, et qu'il est — en outre — meilleur marché de 50 cents à 1 dollar.

Le tableau suivant indique les proportions des importations totales provenant respectivement de l'Allemagne, de la Belgique et de la Grande-Bretagne.

	Neuf mois finissant en mars 1901	1900	1899
	°/₀	°/₀	°/₀
Allemagne	46	54	49
Belgique	33	30	32
Grande Bretagne	11	9,5	15
Total des Importations	541 701 557 liv.	»	»

En ce qui concerne les prix, le ciment allemand a valu en moyenne un peu plus de 40 cents le quintal en 1901 et 40 cents en 1900 ; le ciment belge, 35 cents en 1901 et 33 cents 1/2 en 1900 ; le ciment de la Grande-Bretagne, 43 cents 1/2 en 1901 et plus de 44 cents le quintal en 1900.

Les plus importants districts douaniers pour l'importation du ciment sont indiqués en dessous, ainsi que les chiffres pour l'année qui s'est terminée en juin 1900.

	Livres
New-York	216 346 875
San Francisco	192 865 401
Baltimore	140 698 571
Nouvelle-Orléans	73 630 098
Galveston	57 366 347
Puget Sound	55 124 950
Philadelphie	37 790 587
Savannah	32 361 462
Los Angeles	26 313 617
Boston et Charleston	25 778 407
Willamette	20 907 232
Newport News	17 920 561
San Diego	16 108 000
Pensacola	4 433 372
Hawaii	3 724 600
St-Louis	2 469 182
Chicago	2 408 675

Il y a des divergences d'opinion considérables quant à la raison pour laquelle les importations de ciment provenant de l'Allemagne et de la Belgique dépassent d'une façon si notable celles de la Grande-Bretagne. Selon le représentant d'une grande maison d'importation la diminution de la vente du ciment de Portland aux Etats-Unis, qui a commencé il y a 5 ou 6 ans, est due en partie à ce fait que les ciments belges de bonnes qualités étaient bien meilleur marché et que, quoique les ciments belges eussent été reconnus beaucoup plus satisfaisants sous le rapport de la qualité, les fabricants anglais n'étaient pas disposés à améliorer la qualité de leur produits.

Pendant ces dernières années, il y a eu aussi une si grande demande de ciment anglais dans le pays et de la part des autres pays étrangers, que les fabricants ont pu obtenir un prix plus élevé ailleurs qu'aux Etats-Unis et que, par suite, ils ne se sont pas souciés de faire des concessions à l'industrie américaine.

Le commerce du ciment anglais dans les Etats de l'Est et de l'Ouest est actuellement très peu important ; mais, sur la côte du Pacifique, où les fabricants anglais ont l'avantage de frêt très bas, leur ciment se vend encore en quantité considérable.

Un expert en ciment, américain, estime que la substitution rapide du ciment allemand au ciment anglais aux Etats-Unis est dû à la qualité supérieure du premier, bien que quelques marques de ciment anglais aient été récemment si améliorées qu'elles valent, sans doute, maintenant les premières marques allemandes.

On emploie le ciment belge à cause de son prix bas et on l'a préféré au ciment américain, malgré qu'il lui soit réellement inférieur, simplement parce que c'est un produit importé.

Selon l'opinion de cet expert en ciments, les meilleurs ciments américains sont supérieurs à toutes les autres marques et les seules raisons pour lesquelles on importe d'autres ciments sont :

1° Que le produit américain a été, jusqu'à ces derniers temps, insuffisant comme quantité et 2° que nombre de consommateurs sont disposés à payer un prix plus élevé pour produit importé, sans tenir compte de ses mérites réels.

L'éditeur du *Cement and Engineering News* dit que les fabricants de ciment allemand sont plus sérieusement représentés aux Etats-Unis et font de plus grands efforts pour obtenir des ordres à l'intérieur que les fabricants anglais. Il dit aussi que les Allemands ont pris une forte position aux Etats-Unis pour leurs ciments « parce qu'ils ont d'abord introduit des « ciments fraudés avec 2 °/₀ au moins de gypse, ce « qui assure le durcissement du ciment et que, pour « cette raison, ils ont conservé leur prestige auprès « de certains consommateurs ».

Plus de 70 °/₀ du ciment fabriqué aux Etats-Unis sont actuellement cuits dans des fours tournants ; ces derniers sont plus économiques et donnent un rendement supérieur à celui des fours verticaux et le produit est au moins égal comme qualité.

Le four Dietzch a une capacité de 75 à 80 barils par jour et une consommation de combustible d'en-

viron 20 % du poids du ciment produit ; le four ordinaire, 40 à 80 barils par jour avec une consommation de combustible de 30 à 40 % ; et le four tournant, 120 à 160 barils par jour avec une consommation de combustible solide d'environ 30 %. Le prix de la main-d'œuvre est beaucoup moins élevé avec le four rotatoire qu'avec toute autre espèce de four.

La caractéristique des fabriques modernes de ciment américain est la substitution de la machine au travail à la main, chaque fois que la chose est possible. Le pétrole brut et le gaz naturel sont employés sur une grande échelle au lieu de combustible ; on emploie quelquefois ce dernier pour actionner les machines.

Dans certains cas, on se sert de l'électricité pour actionner ler machines ainsi que pour l'éclairage.

On assure que dans les fabriques les mieux outillées, le matériel n'est à aucun moment actionné à la main depuis l'instant où la pierre est chargée sur des trucs à la carrière jusqu'à ce que le ciment terminé soit prêt pour l'expédition.

En plus du ciment de Portland, on fabrique de grandes quantités de ciment de roches naturel, surtout dans les Etats d'Indiana et de New-York.

En 1899, la production de ciment de roches a été de 9 868 179 barils évalués à 4 814 771 dollars ; la quantité de ciment de Portland importée a été de 2 108 388 barils et 5 652 266 barils pour le ciment de Portland indigène, soit une consommation totale de 17 628 833 barils pour toutes les espèces de ciment.

RAFFINAGE ÉLECTROLYTIQUE
DU CUIVRE AUX ETATS-UNIS

Il y a actuellement aux Etats-Unis 11 raffineries produisant environ 579 tonnes de cuivre électrolytique par jour. Des boues qui se déposent dans des bacs de raffinage, on retire annuellement 19 400 000 onces d'argent et 174 000 onces d'or.

A Anaconda les anodes qu'on envoie au raffinage sont constituées par du cuivre à 99,6 % de pureté. Le raffinage s'effectue dans 1 400 bacs en bois doublés de plomb renfermant chacun 4 000 litres de solution de sulfate de cuivre. Cette solution est en circulation continuelle dans les bacs et est maintenue à une température convenable par un chauffage spécial, elle est analysée tous les jours et sa composition est autant que possible constante ; elle est purifiée quand sa teneur en arsenic et en antimoine devient trop considérable. Les bacs sont arrangés en séries de 200, ils renferment chacun 20 plaques cathodiques et 19 anodes. La densité du courant est de 13 ampères par pied carré d'anode.

Les électrodes sont à 2 pouces de distance et chaque bac contient habituellement 4 tonnes de cuivre. Les cathodes sont obtenues en déposant électrolytiquement du cuivre sur des feuilles de papier enduites de graphite et de paraffine.



LE COKE MÉTALLURGIQUE
AUX ÉTATS-UNIS

Depuis le dernier recensement en 1889, les fours à coke avec récupération des sous-produits ont pris aux Etats-Unis un développement considérable. Les premiers fours de ce genre furent installés en 1893 à Syracuse (New-York) et produisirent cette année-là 6 000 tonnes de coke.

Les fours étaient du système Semet Solvay. Depuis cette époque les fours Otto-Hoffmann et Newton-Chambers se sont également implantés.

NOMBRES DE FOURS ET LEUR PRODUIT

	1899	1889	1880
Fours en opération	47 142	32 569	9 738
Charbon employé, en tonnes de 1 000 livres	30 157 829	15 794 087	4 360 110
Coke produit, tonnes de 1 000 livres	19 740 798	10 008 169	2 752 475
Valeur du coke en dollars	34 633 418	16 494 454	5 359 489

L'INDUSTRIE DU MARBRE DE CARRARE

(Journal of the Society of Arts.)

Le produit des carrières italiennes est connu et apprécié partout où on emploie le marbre, car il réunit toutes les qualités qu'on tient le plus à rencontrer dans cette matière. Sous le rapport de la couleur et de la texture, de la durée, de son exploitation peu coûteuse, de la solidité et de l'aptitude à recevoir le plus beau poli, il ne peut être surpassé et il est rarement égalé.

Le centre de cette industrie est ce qu'on appelle le district de Carrare, qui comprend les communes de Carrare, Massa, Pietra Santa, Seravezza, Stazvema et Arni. — Carrare et Massa sont les deux communes les plus importantes ; la première a, dans la cité seule, une population de 21 000 âmes, plus 21 000 dans les montagnes des villages qui l'entourent et qui font partie de la commune. La commune de Massa a une population d'environ 24 000 âmes. En réalité, la totalité de la population mâle de ces deux communes est activement employée dans une branche quelconque de l'industrie du marbre. Selon le consul Smith de Leghorn, il y a actuellement, dans le district, 611 carrières en plein fonctionnement, dont 345 à Carrare, 50 à Massa et le reste réparti dans les communes citées plus haut. En plus de ces carrières, il y en a peut-être le double qui, après avoir été ouvertes, ont été abandonnées comme improductives ou dans lesquelles — pour diverses raisons — le travail a pour le moment cessé.

Sous la sanction de lois anciennes, les montagnes où se trouvent les carrières appartiennent à la municipalité du district dans lequel elles sont situées et sont placées sous son contrôle direct.

Les demandes de concession à bail sont adressées au syndic de la ville et dans un délai raisonnable, après examen, la concession est accordée.

Celle-ci est permanente sous la seule condition que le concessionnaire la renouvelle tous les 30 ans, paye la redevance annuelle et exploite la propriété.

La redevance est purement nominale; certaines carrières, qui produisent des centaines de tonnes annuellement, ne payant que 12 ou 16 schellings.

La concession devient nulle si l'on reste deux ans de suite sans payer la redevance ou si l'on n'exploite pas la propriété pendant le même laps de temps.

Les carrières ainsi concédées peuvent être vendues, transmises ou laissées en héritage par le concessionnaire à n'importe quel moment, sans la permission en règle de la Municipalité.

Jusqu'en 1890, la plus grande partie de la production était transportée aux moulins locaux ou à la Marina par des attelages de bœufs. La Marina, port d'embarquement pour tout le marbre destiné à l'exportation, est sur la mer à six milles de Carrare. Le chemin de fer des carrières, qui a été partiellement construit et ouvert au trafic en 1876, a été terminé en 1890. Cette route, qui a environ 15 lieues de longueur, est une merveille d'art. Elle s'étend de la Marina jusqu'à Carrare et se rattache à Arenza à la ligne Gênes-Pise-Rome, sur le chemin de fer méditerranéen. De Carrare, elle fait l'ascension difficile des montagnes à travers de nombreux tunnels et sur de hauts viaducs, jusqu'à un point situé à près de 15 000 pieds au-dessus du niveau de la mer. — Le système d'extraction et de travail du marbre paraît à l'observateur ordinaire extrêmement primitif. Il n'y a que quelques années qu'on a commencé à employer le système de détacher le bloc de marbre des carrières à l'aide d'un fil métallique sans fin, monté sur des bâtis avec poulies. L'emploi de ce système est, cependant, très limité et n'a été adopté que dans un très petit nombre de carrières; on suit la vieille méthode, qui consiste à faire sauter à la mine et qui occasionne, naturellement, une très grande perte. On passe des mois à percer à la main les trous nécessaires aux charges de poudre. Des masses de marbre pesant souvent de 4 000 à 5 000 tonnes se trouvent ainsi détachées de la surface de la falaise par une seule explosion ; puis vient l'opération lente et pénible, qui consiste à amener la masse dans une position qui permette de la scier dans les dimensions commerciales.

Ce sciage est aussi fait à la main : une lame unique et étroite en fer, montée dans un châssis en bois et actionnée par deux hommes, un à chaque bout, exécute le travail avec l'aide d'eau et de sable dur. Le travail avance, naturellement, très lentement et l'opération demande des semaines et même des mois.

Dans la plupart des cas, les carrières sont situées bien au-dessus de la voie ferrée. Les blocs sont placés sur des longrines et on les fait glisser sur les flancs de la montagne au moyen de câbles et d'élingues, jusqu'aux docks de chargement.

Là on pourrait employer, avec grand avantage, des grues en plaçant le marbre sur des trucs, mais le chargement est entièrement fait par rouleaux, longrines et leviers. Les blocs à scier sont envoyés aux scieries locales, soit par voie ferrée, soit au moyen d'attelages de bœufs ; s'ils sont destinés à l'exploitation, on les envoie à la Marina.

Pendant l'année 1899, 204 813 tonnes de marbre, évaluées à 700 000 livres sterling, ont été expédiées à l'étranger et environ 20 % des chargements étaient destinés aux États-Unis. Ainsi que nous l'avons dit, la Municipalité concède les carrières pour une somme purement nominale. Elle impose, cependant, un droit d'environ 1 denier 1/4 par pied cubique sur tous les marbres noirs expédiés ; pour les blocs sciés, ce droit est d'environ 3 deniers 1/2 par tonne.

Les marbres manufacturés, la statuaire et autres du même genre, sont exemptés de cet impôt.

On trouve de nombreuses variétés de marbres de couleurs sur les montagnes qui entourent Carrare. Deux variétés de marbres, bleu et gris tourterelle, appelés *bardiglio* et *pavonazro*, sont bien connus, surtout la seconde, qu'on utilise beaucoup et qui atteint des prix élevés.

Quelques nouveaux marbres de fantaisie, très beaux, ont été récemment découverts près des villages de Grognana et de Castelpoggio, au nord de Carrare.

Dans le voisinage de Castelpoggio, on exploite une très belle variété de marbre rouge. On trouve quelques variétés estimées de marbre noir et or à Monte d'Arni et à Foce, près Carrare. Il est analogue à celui qu'on a découvert à Porto Venere, dans le golfe de Spezia, et présente, comme lui, un fond noir sillonné de nombreuses veines jaunes.

Outre ces marbres de couleur, on a trouvé un bel onyx à Monte d'Arni. Actuellement, les carrières de cette localité ne sont pas exploitées, car on a reconnu qu'elles ne seraient pas d'un bon rapport dans les conditions actuelles.

Les marchands et les exportateurs de Carrare font aussi le commerce avec le marbre jaune de Sienne et de nombreuses variétés des marbres de la Numidie. Ceux-ci proviennent des carrières d'Oran, en Algérie.

Par son commerce étendu dans cette branche d'industrie particulière, par la variété, la qualité et la beauté de ses marbres, Carrare est — à juste titre — le principal centre producteur de marbre du monde entier. Cette prépondérance lui est acquise depuis des siècles et, selon toute apparence, lui appartiendra encore pendant de longues années.

LE CORINDON AU CANADA

Dans un rapport récent, le consul général des Etats-Unis, à Montréal, signale de très importants dépôts de corindon nouvellement découverts dans l'Ontario.

La roche fortement micacée est broyée et le corindon, dont la densité est considérable, facilement séparé par lavage.

LE CARBURE DE CALCIUM EN 1900

Alors que la consommation de ce produit est de 12 à 13 000 tonnes par an, sa production l'année dernière s'est élevée à 50 000 tonnes. Tous les fabricants allemands, autrichiens, suisses et norvégiens sont arrivés à une entente et ont consenti à cesser toute fabrication jusqu'à écoulement du stock actuel.

ACIDE BORIQUE DE LEGHORN

EXPORTATION DE 1899 A 1900

	Acide borique en tonnes	Borax en tonnes
1891	1 914	617
1892	1 439	716
1893	1 262	625
1894	1 274	527
1895	1 985	433
1896	2 250	149
1897	1 241	183
1898	1 706	335
1899	2 610	315
1900	1 692	286
Moyenne 1891-99	1 748	433

BORATE DE CHAUX DU PÉROU

En 1900 environ 6 000 tonnes de borate de chaux ont été expédiées de Mollendo, Pérou, aux ports de Hambourg, Anvers, Liverpool et Glascow.

Eng. et mining Jour., 15 juin 1901.

L'INDUSTRIE DU SUCRE EN ITALIE

Il ne semble pas douteux, qu'avant peu, l'Italie au lieu d'importer du sucre comme elle l'a fait jusqu'ici ne commence à en exporter.

En 1899 il n'y avait que 4 fabriques de sucre dans tout le royaume produisant en tout 8 000 tonnes; l'année suivante on en comptait 24 et pour la campagne 1900-1901, 28 avec 10 raffineries. La production totale s'élèvera probablement pour cette dernière campagne à 55 000 tonnes, c'est-à-dire plus de la moitié de ce qui est annuellement consommé et on s'attend à une production d'au moins 65 000 tonnes pour l'année prochaine.

Le tableau suivant montre en tonnes la production, la consommation et les importations de sucre en Italie pendant les cinq dernières années.

Années	Production	Importation	Consommation
1895-1896	3 530	78 510	27 040
1896-1897	3 060	74 180	77 240
1897-1898	5 160	74 270	79 370
1898-1899	7 960	75 330	83 390
1899-1900	30 820	58 440	89 260

Consular Reports, nov. 1901.

PRODUCTION DU SUCRE
AUX ETATS-UNIS

Le secrétaire de l'Agriculture estime à 198 500 tonnes la quantité de sucre de betteraves que les Etats-Unis produisent cette année :

Cette production se divise comme suit :

Californie	80 000 tonnes
Michigan	60 000 »
Colorado	20 000 »
Utah	15 000 »
Nebraska	7 000 »
New-York	7 000 »
Wisconsin	3 000 »
Minnesota	2 500 »
Washington	2 000 »
Oregon	2 000 »

D'autre part, les Etats du Sud produisent environ 300 000 tonnes de sucre de cannes. Porto-Rico 100 000 tonnes et Hawaii 300 000 tonnes.

LE SEL EN ROUMANIE

L'extraction de la vente du sel en Roumanie constituent un monopole de l'Etat. Les affleurements s'étendent sur une longueur de 500 kilomètres environ et ont une largeur maximum de 30 kilomètres. Le sel se rencontre en couches et parfois en grands massifs qui ont jusqu'à 300 mètres d'épaisseur. La production totale des salines ne dépasse pas 100 000 tonnes par an, 30 000 tonnes sont exportées et 60 000 consommées dans le pays. D'après la régie des monopoles, les prix de vente seraient les suivants :

1° Pour la consommation intérieure : sel en blocs de 90 à 105 francs la tonne; moulu en sacs, 115 francs; pour la verrerie, 20 francs la tonne ; pour la savonnerie, 40 francs la tonne..

2° Pour l'exportation : de 34 à 40 francs la tonne.

Le prix de revient en bloc à la mine serait de 8,60 frs.

Le gouvernement Serbe a avec la Régie roumaine un contrat fixant le prix à 34,50 frs. la tonne de sel, des usines de Doftana ou de Slanie, en bloc rendu dans les ports Serbes du Danube.

COMPOSITION DE LA SAUMURE SERVANT A L'OBTENTION DU SEL ROUMAIN

	Par litre
Chlorure de sodium	310,62 grammes
Anhydre sulfurique	1,3745 »
CaO	2,0027 »
MgO	0,4365 »
CO^2 (combiné à CaO et MgO) matières organiques. brôme, etc	2,5073 »
Matières solides à 170°C	316,9420 grammes

Les revenus nets du monopole sont en augmentation constante depuis 1894. D'autre part, le développement de la verrerie, de la savonnerie et des raffineries du pétrole augmentera sûrement la consommation de la soude. *Recueil consulaire.*

PRODUCTION DE CUIVRE
AUX ÉTATS-UNIS EN 1899 ET 1900

	1899 en tonnes	1900 en tonnes
Arizona	55 972	51 520
Californie	10 677	13 232
Colorado	4 739	3 494
Michigan	69 574	64 387
Montana	106 229	113 599
Utah	4 156	8 261
Etat de l'est et du sud	1 698	3 088
Divers	2 227	5 596
Cuivre sous forme de sulfate	4 245	5 051
	259 517	268 228

Eng. et Mining. Jour., 15 juin 1901.

PRODUCTION DE PYRITES
EN TONNES

	1899	1896
Belgique	283	2 560
Bosnie	430	2 000
Canada	25 117	30 586
France	318 832	282 064
Allemagne	144 623	129 168
Hongrie	79 519	52 697
Italie	76 538	45 728
Terre-Neuve	31 500	27 712
Norvège	90 000	60 507
Portugal	275 658	200 000
Russie	25 000	11 550
Espagne	319 285	100 000
Suède	150	1 009
Grande Bretagne	12 426	10 178
Etats-Unis	181 263	117 782
	1 580 624	1 073 541

LE SOUFRE AU VENEZUELA

D'après le « Venezuelan Herald » de Puerto Cabello la German-Venezuelan Sulphur C° aurait terminé l'installation du câble aérien qui relie la mine au port d'embarcation et serait sur le point de commencer à exporter. Cette compagnie allemande au capital de 2 000 000 de marks possède, près de Carupano des gisements de soufre d'une importance considérable.

BIBLIOGRAPHIE

Analyse des matières agricoles, par A. Hubert, docteur ès-sciences, directeur du laboratoire œnologique et agricole de Béziers, in-16, avec figures. Prix, 2 francs. Veuve Ch. Dunod, éditeur, quai des Grands-Augustins, 49, Paris, VIe.

Le petit manuel qui vient de paraître est un des rares ouvrages analytiques que l'on peut qualifier de pratique.

En effet, la plupart donnent pour chaque dosage plusieurs méthodes différentes, le plus souvent non contrôlées, qui font perdre un temps précieux au chimiste qui les emploie. Tous ceux qui ont l'occasion de faire des analyses savent combien sont peu agréables ces essais répétés pour arriver à un résultat douteux.

Dans le traité d'analyse des matières agricoles de M. A. Hubert, rien de semblable. Pour chaque corps à doser, une seule méthode d'analyse : la plus précise, la plus rapide. M. Hubert s'est encore efforcé de la simplifier, soit par un appareil nouveau, soit par une modification à ceux existant.

L'analyse des matières agricoles comprend tout d'abord l'analyse des terres ; l'auteur donne pour la première fois une marche rapide et sûre en éliminant tout détail inutile.

Vient ensuite l'analyse des engrais. Dans ce chapitre l'échantillonnage est étudié très en détail, car de là dépend une grande partie de l'exactitude des résultats.

L'analyse des matières diverses que le chimiste agronome est appelé à examiner principalement dans une région viticole (sels de cuivre, de fer, tartres, etc.) forme le troisième chapitre de l'ouvrage qui se termine par un appendice donnant la préparation de tous les réactifs nécessaires et la régénération des résidus d'argent et de platine.

M. Hubert qui, du reste, dirige avec beaucoup de compétence un laboratoire d'analyses et de recherches agricoles à Béziers, était tout indiqué pour écrire ce manuel assurément plus utile que tant de gros volumes.

Instruments et méthodes de mesures électriques industrielles, par H. Armagnat, chef du bureau des mesures électriques des ateliers Carpentier, 2e édition, revue et augmentée. Un vol. in-8° carré de 520 pages, avec 230 figures (Bibliothèque technologique). Cartonné à l'anglaise, prix : 15 francs, C. Naud, éditeur, 3, rue Racine, Paris.

L'industrie des matières colorantes, par Justin Dupont, professeur à l'Institut commercial, chargé des conférences technologiques à l'Ecole physique et de chimie industrielle. Préface par Ch. Lauth, directeur de l'Ecole de physique et de chimie industrielle de Paris. 1 vol. in-16 de 360 pages, avec 31 figures, cart. : 5 francs. (Librairie J.-B. Baillière et fils, 19, rue Hautefeuille, Paris).

L'industrie des matières colorantes a pris une grande importance non seulement à cause du développement colossal des industries qui en dérivent, mais encore par l'intérêt scientifique qui s'attache à leurs produits et par les discussions théoriques que soulève leur constitution.

L'étude des matières colorantes constitue aujourd'hui une partie de l'enseignement officiel de la chimie ; elle figure dans ses programmes. Il importe de la faciliter.

M. Justin Dupont, dont les travaux scientifiques sont bien connus, a pensé qu'il rendrait service en présentant un volume élémentaire sur cette partie de la chimie, qu'il professe à l'Institut commercial de Paris et qui entre dans son cours de technologie.

Le plan qu'il a adopté est simple et logique : après avoir consacré quelques lignes à la théorie générale des *matières colorantes*, il entre dans son sujet même qu'il divise en trois parties : les matières colorantes naturelles, les matières colorantes artificielles, l'application des matières colorantes.

La première partie donne des renseignements précis et intéressants sur l'histoire, les propriétés, les caractères des colorants naturels.

Dans la seconde partie (qui forme la presque totalité du volume), l'auteur fait connaître d'abord les matières extraites du goudron, puis les dérivés *intermédiaires* entre elles et les couleurs elles-mêmes. Ces chapitres renferment des indications utiles sur la constitution et la préparation de beaucoup de ces intermédiaires, négligés dans nos ouvrages de chimie. Puis il aborde l'histoire même des matières colorantes : il a adopté dans cet exposé les divisions classiques, qui rangent les colorants en un certain nombre de familles d'après leurs fonctions chimiques. Il indique le caractère de chacune de ces séries de corps, leur mode de formation, puis leurs propriétés et les procédés usités pour leurs préparations.

La troisième partie du volume expose les *méthodes d'application des matières colorantes.* On y fait connaître les propriétés des principales fibres employées dans la fabrication des tissus, la laine, la soie, le coton. La diversité de ces propriétés entraîne la nécessité d'adopter pour la teinture de

chaque fibre des méthodes spéciales que l'auteur fait connaître avec précision et à l'aide de bons exemples.

Nous recevons l'*Annuaire du Bureau des Longitudes* pour 1902 que vient de publier la librairie Gauthier-Villars (55, quai des Grands-Augustins). Ce petit volume compact contient une quantité de renseignements indispensables à l'ingénieur et à l'homme d'étude. Parmi les Notices de cette année, signalons tout spécialement celle de M. A. Cornu, sur **Les courants polyphasés**; celle de M. H. Poincaré, sur **La télégraphie sans fil**, et enfin celle de M. Guyou sur **La division décimale de la circonférence.** In-16 de près de 850 pages avec figures: 1 fr. 50 (franco, 1 fr. 85).

Le Propriétaire-Gérant : Dr G. Quesneville.

Saint-Amand (Cher). — Imp. Bussière.

Saint-Amand (Cher). — Imprimerie Littéraire et Scientifique, BUSSIÈRE

FÉVRIER 1902

LE MERCURE SCIENTIFIQUE

MÉMORIAL DE CHIMIE INDUSTRIELLE, DE PHARMACIE ET D'HYGIÈNE

(COMPLÉMENT DU *MONITEUR SCIENTIFIQUE*)

Prix du numéro : 50 c. — Pour un an, France : 5 fr. — Etranger : 6 fr.

Direction et Administration : 12, rue de Buci, Paris.

SOMMAIRE
DU
NUMÉRO DE JANVIER 1902
DE LA

MÉDECINE SCIENTIFIQUE

Prix : Pour un an, France, 6 fr. — Etranger, 7 fr.
Pour les abonnés du *Moniteur Scientifique*, 5 fr.

DIRECTEUR :
G. QUESNEVILLE
DOCTEUR ÈS SCIENCES, DOCTEUR EN MÉDECINE
Professeur agrégé à l'Ecole de pharmacie

SOMMAIRE
DU
NUMÉRO DE FÉVRIER 1902
DU

MERCURE SCIENTIFIQUE

ETUDE
DE QUELQUES LABORATOIRES INDUSTRIELS EN ALLEMAGNE

Par **M. A. Granger**.

Les résultats qu'apporte l'étude de la science pure n'ont pas tous la même importance au point de vue des applications industrielles. Le rôle propre du savant n'est pas de chercher spécialement les solutions des questions qui intéressent les fabrications, il reste plutôt borné à l'étude des phénomènes et à leur explication. C'est à une autre classe d'hommes de science qu'il appartient de relier ces deux choses : la science et l'industrie ; c'est aux ingénieurs et aux chimistes industriels qu'est réservée la tâche de se rendre compte de ce que la science peut donner pour le perfectionnement des procédés actuellement en vigueur et pour l'étude des problèmes que soulève la fabrication.

La chimie s'est introduite lentement dans l'industrie et elle n'a pris la place qui lui revient que dans es industries qui ont été en quelque sorte créées par es chimistes. Les fabrications qui étaient déjà étaolies il y a plus d'un siècle, ont conservé en grande ›artie leur organisation du travail comme autrefois ; n opère suivant des données empiriques, données lont la raison d'être est souvent totalement inconnue le ceux qui en font usage. Les industries de la céranique et de la verrerie, en France particulièrement, ont dans ce cas ; on se contente trop fréquemment le suivre les habitudes de l'usine. Il y a évidemment es non-réussites auxquelles il faut une explication : ien souvent les causes admises sont bizarres et monrent que, dans ces industries, il y aurait un réel vantage à mieux connaître ce qui se passe penant la fabrication. Certaines fausses manœuvres seaient évitées et, par suite, le nombre des accidents erait diminué.

Les industriels qui ont cherché à savoir si cette siuation était la même partout, soit en lisant, soit en oyageant, ont pu se rendre compte que dans d'aues pays on avait cherché à perfectionner les procédés qu'il y avait un mouvement réel vers l'adoption méthodes plus scientifiques et d'un contrôle plus isonné qu'auparavant dans les diverses opérations. ussi certains d'entre eux se sont-ils préoccupés de procurer les mêmes avantages que leurs concurnts. La solution de la question est plus facile à déer qu'à trouver. Certaines grandes entreprises urront bien s'adjoindre le concours d'un homme science, alliant à la fois l'habitude du laboratoire la connaissance de l'industrie, si elles le rencont, mais le plus grand nombre des fabriques ne ssèdent pas les ressources nécessaires ; elles sont luites à recourir à des élèves chimistes qui demanıt une rémunération peu élevée, mais qui, en reıche, ne rendent que des services proportionnés à rs connaissances.

Notre enseignement scientifique étant encore très théorique et nos professeurs n'étant pas encouragés à se mettre en rapport avec les industriels, il s'ensuit que les élèves n'ont qu'une idée très vague de l'industrie. Notre insouciance à ce sujet est regrettable ; nous semblons admettre que de la chimie pure on peut passer sans difficulté à la chimie appliquée et qu'un bon professeur de chimie, connu par ses recherches de science pure, fournira un bon maître, sans préparation aucune, si on lui demande de changer son enseignement et de le porter vers des vues plus pratiques. Il y a pourtant, en dehors d'un nouveau travail à fournir, des aptitudes dont il faudrait tenir compte. On a laissé souvent malheureusement ces considérations de côté.

L'éducation chimique que l'on donne dans nos écoles et instituts forme bien de bons élèves, mais ces jeunes gens ne sont pas toujours dirigés vers des recherches pratiques, leurs maîtres les exercent parfois presque uniquement sur des questions théoriques, de sorte que des sujets fort intéressants par eux-mêmes sont ignorés de ces futurs collaborateurs des industriels.

Qu'est-ce qu'une argile ? Quelles conditions doit remplir une terre à briques ? A quel type de composés doit-on ramener les verres ? Quels sont les moyens d'investigation à employer pour étudier rapidement les matières premières ?

Les élèves des laboratoires n'en ont souvent aucune notion ; quant aux élèves des écoles, ces questions sont effleurées dans les cours, mais elles ne reçoivent pas de sanction pratique parce que les jeunes gens ne sont pas suffisamment chimistes. Si des laboratoires privés ou officiels s'occupaient de ces travaux, l'industrie trouverait de grandes facilités, car ce que demande la fabrication, ce n'est pas de connaître la composition centésimale d'une terre, le coefficient de dilatation d'un verre, c'est de savoir si tel produit est apte à tel usage. Il faut donc que de semblables laboratoires soient, avant tout, disposés pour étudier la chimie spéciale à une industrie. Nous ne les possédons pas. Lorsque les industriels désirent des conseils, ils ne savent pas toujours à qui s'adresser ; s'ils veulent faire exécuter des recherches, ils se trouvent en présence d'hommes habiles, mais qui ne voient pas souvent le côté de la question intéressant le métier. La conclusion est que l'insouciance dans l'enseignement et le peu d'intérêt que certains industriels ont porté aux chimistes pendant longtemps, n'ont pas permis de préparer les moyens de travail dont nous avons besoin aujourd'hui.

Justement frappés par cet état de choses, quelques groupes industriels cherchent à y remédier. La Chambre syndicale de la céramique et de la verrerie a pensé qu'il était bon de connaître auparavant ce qui s'était fait à l'étranger. Les données que nous possédions lui paraissaient importantes à compléter et elle a jugé nécessaire une étude sur certains établissements installés en Allemagne. Le présent travail est le résultat de mes observations. Il développe ce qui a trait principalement à la céramique.

Un laboratoire industriel doit être spécialisé si l'on

désire qu'il donne toute la satisfaction qu'on est en droit d'en attendre. Nous verrons tout à l'heure que, dans un établissement où l'on effectue un assez grand nombre de travaux, on a créé des services distincts, ayant une autonomie suffisante pour permettre à chaque service de se rendre aussi habile que possible dans le genre d'études qui lui convient.

Les laboratoires industriels peuvent être *privés* ou *officiels* ; dans le premier cas, ils vivent absolument sur leurs propres ressources ; dans le second, l'Etat contribue à leurs dépenses, veille à leur fonctionnement et accorde son estampille à leurs déterminations.

Nous étudierons en détail un laboratoire de chaque sorte : le laboratoire de l'industrie céramique de la *Thonindustrie Zeitung* et la *Versuchsanstalt* de Charlottenbourg. Quelques mots seront consacrés à la *Material-Prüfungs-Anstalt* de Nuremberg.

I. — Laboratoire de la Thonindustrie Zeitung

Fondé par le professeur Seger et le docteur Aron, il se trouve maintenant sous la direction de M. Cramer et des docteurs Hecht et Mäckler. Ces trois chimistes, qui ont repris l'entreprise à leur compte, s'occupent de la rédaction du journal la *Thonindustrie Zeitung* et de la direction du laboratoire. Ils ont su obtenir la confiance des industriels allemands, et présentement leur publication est l'organe d'un certain nombre d'unions de fabricants :

Union allemande de l'industrie de l'argile, du ciment et de la chaux (*Deutscher Verein für Thon Cement-und Kalkindustrie*) ;

Union allemande des fabricants de ciment Portland (*Verein deutscher Portland-Cement-Fabrikanten*) ;

Union des fabriques allemandes de produits réfractaires (*Verein deutscher Fabriken feuerfester Produkte*) ;

Association de la poterie (*Töpferei-Berufsgenossenschaft*) ;

Association de la briqueterie (*Ziegelei-Berufsgenossenschaft*) ;

Union des industriels céramistes (*Verband deutscher Thonindustrieller*) ;

Union allemande du béton (*Deutscher Betonverein*) ;

Union allemande du plâtre (*Deutscher Gipsverein*) ;

Union des fabriques de matériaux en sable calcaire (*Verein der Kalksandsteinfabriken*).

Cette situation a mis en relation le laboratoire avec un nombre considérable d'industriels, aussi a-t-elle permis d'installer l'entreprise largement puisque l'on était sûr d'avoir une nombreuse clientèle.

La *Thonindustrie Zeitung* occupe une maison à trois étages, Kruppstrasse 6, dans le nord-ouest de Berlin ; à part un étage pour la rédaction et les bureaux, l'immeuble entier est consacré au laboratoire.

Voici quels sont les principaux travaux exécutés pour les industriels :

Essais des matières premières aux points de vue céramique, physique et chimique ;

a) Etude des différentes sortes d'argiles et examen de leurs aptitudes aux différentes fabrications (terres cuites, produits réfractaires, faïences, grès et porcelaines). Détermination de la plasticité, de la compacité, du degré réfractaire, du retrait, de la coloration, de la résistance. Analyse chimique des argiles.

b) Essai des matériaux dégraissants et fusibles, détermination de leur composition chimique. Examen de leur manière de se comporter aux températures élevées ;

Etudes des pâtes, couleurs et couvertes ;

Essais des chaux, ciments. Analyse de ces matières ;

Essai des matières premières de la fabrication du verre ;

Étude des produits fabriqués (résistance, dureté) ;

Détermination du pouvoir calorifique des combustibles ;

Essai des eaux d'alimentation des chaudières.

Le laboratoire dispose d'un matériel très compl[...] pour les différents travaux qu'il exécute.

Le sous-sol est employé pour le service des gross[...] opérations. On y effectue les lavages et tamisag[...] d'argiles. Ce travail préliminaire donne déjà des re[...] seignements sur la nature de la terre, puisqu'il e[...] très facile de faire des séparations avec une série [...] tamis de finesse croissante. Pour la détermination [...] degré réfractaire, on se sert d'un four analogue [...] four Deville, chauffé au charbon des cornues et a[...] menté par un courant d'air. Ce dispositif très simp[...] permet d'obtenir des températures élevées, comm[...] on le sait. Pour certains essais, on a recours à l'ob[...] geance de la Manufacture royale de porcelaine [...] Charlottenbourg qui consent, moyennant redevan[...] de la part du laboratoire, à laisser placer des écha[...] tillons dans ses fours.

Une batterie de fours à gaz de Seger et une mo[...] fle, chauffée aussi au gaz, permettent de réaliser [...] plupart des essais nécessitant une haute températu[...]

L'analyse des argiles est faite mécaniquement [...] chimiquement. L'appareil de Schöne est utilisé p[...] le premier genre de travail. Les méthodes d'analy[...] chimique ne présentent pas de différences avec cel[...] que l'on emploie ordinairement. Un groupe de c[...] mistes est spécialement affecté à ce service. Comm[...] pour tous les essais industriels il y a intérêt à opé[...] rapidement, le laboratoire a cherché à employer [...] manœuvres les plus courtes. Il ne m'a pas sem[...] que les successeurs de Seger aient attaché à l'atta[...] par l'acide sulfurique l'importance que lui donnai[...] chimiste. Cette méthode d'analyse, si précieus[...] tous égards, m'a paru un peu délaissée. Peut être [...] peu lente, elle n'est pas à dédaigner, car les résult[...] qu'elle donne ont leur valeur et on ne peut les [...] duire de l'analyse globale.

Une petite machine à briques permet d'obtenir [...] terres façonnées sous une forme géométriquem[...]

définie. On peut essayer sur ces briquettes la résistance à la pression au moyen de la presse hydraulique. L'usure se mesure en faisant frotter la terre cuite sur un disque en rotation recouvert d'émeri en poudre.

Le ciment peut être étudié également et très complètement.

Un petit four permet de faire des cuissons. La prise des ciments se détermine avec l'aiguille de Vicat et mieux encore avec un nouvel appareil qui a l'avantage d'être enregistreur.

L'aiguille est remplacée par une roulette dont le déplacement est marqué sur un papier au moyen d'un crayon. La résistance est essayée avec la balance Michaëlis; le même appareil simplifié sert à l'essai de la plasticité des argiles ou mieux de leur cohésion.

Le laboratoire sert aussi de conseil ; ses directeurs sont à la disposition des industriels pour l'étude des questions techniques : *Forages de puits pour étudier les gisements de terres ; examen des accidents de fabrications*, etc. Tout dernièrement encore, l'*Union allemande de l'industrie de l'argile, du ciment et de la chaux* chargeait le laboratoire de la *Thonindustrie Zeitung* de se rendre compte du dégât que les fours continus pouvaient produire parmi la végétation environnante.

L'établissement se charge de l'étude et de la demande des brevets, de la vente de tous les appareils d'étude et de contrôle utilisables dans l'industrie céramique et chaufournière. C'est dans ce laboratoire que sont fabriquées les montres fusibles de Seger. En résumé, l'industriel peut trouver dans la maison de la *Thonindustrie Zeitung* tout ce qui intéresse sa fabrication.

Comme on le voit dans ce court aperçu, le programme embrassé est des plus vastes et des plus complets. Cette installation est unique, à ma connaissance ; le plus grand éloge que l'on puisse en faire, c'est la constatation de son succès. Le personnel actuellement employé est de 50 personnes ; c'est dire l'importance de l'entreprise.

Les frais occasionnés par les recherches ne sont pas très élevés, étant donné que la surveillance des travaux est faite avec le plus grand soin. Pour étudier une terre et faire les essais nécessaires concernant la fabrication (l'analyse chimique non comprise), on demandait 50 marks (62 fr. 50) ; ce n'est pas une prétention exagérée.

Le laboratoire de la *Thonindustrie Zeitung* n'est pas le seul établissement de ce genre, mais il est le plus important comme travail et comme aménagement; il est donc inutile de reproduire ici des descriptions dont l'intérêt serait secondaire. Nous nous contenterons de citer deux autres établissements similaires :

Le laboratoire spécial pour l'industrie de l'argile, de la chaux, du ciment, du plâtre, du verre et du ciment réfractaire (chamotte), dirigé par le docteur Stoermer, à Berlin, Ritterstrasse, 43 ;

Le laboratoire de la *Deutsche Töpfer und Ziegler Zeitung*, Kesselstrasse, 7, qui peut-être n'existe plus à l'heure qu'il est, par suite de la mort du directeur.

(A Suivre).

NOTE SUR LES
PROCÉDÉS ANCIENS ET MODERNES
D'IMPRESSION DES TISSUS DE COTON

Par **M. O. Piequet.**

(*Bulletin S. I. de Rouen*, 1901, nº 3.)

(*Suite et fin*) (1)

L'idée de réunir le colorant et le mordant, sans action sensible l'un sur l'autre à froid, et de déterminer ensuite leur combinaison par un moyen quelconque, préoccupait à juste titre les indienneurs. La chaleur sèche ne donnait pas de résultats utiles; on réussit chez Oberkampf à réaliser des effets complètement satisfaisants en soumettant les tissus imprimés à l'action de la vapeur. Bien que le nouveau procédé pût se prêter à l'impression de toutes pièces en couleurs vapeur, on l'employa surtout pour les couleurs d'aluminage ; la partie principale du dessin était imprimée en mordants et teinte ; on rentrait ensuite à la planche les couleurs beaucoup plus variées que celles que l'on pouvait obtenir par teinture, on fixait à la vapeur et on lavait. Les matières colorantes employées étaient, le plus souvent, des extraits de bois de teinture additionnés de mordants d'alumine, de fer, de cuivre et d'étain, seuls ou mélangés entre eux.

Quelques mots sur les résultats obtenus par Oberkampf montreront l'importance de sa fabrication.

Au début de l'impression au rouleau, qui se bornait à l'article *mignonnette*, un rouleau dessin petit œuf, à fond tout simple, imprima à lui seul plus de 25 000 pièces.

Des maisons du Midi faisaient imprimer des toiles ordinaires de l'Inde, dont elles payèrent la façon pendant six ans à raison de 1 fr. 60 l'aune (1,20 m.). Il faut noter qu'il ne s'agissait que de dessins à une seule couleur, et que les deux tiers des pièces s'imprimaient en gros violet (teinture en garance sur impression en mordant de fer), l'autre tiers seulement en bleu faïencé et rouge. Malgré les frais considérables de la maison, où les collaborateurs étaient généreusement rétribués et où tout ce qui regardait la fabrication était traité avec la plus grande largesse, on faisait des inventaires de 800 000 fr. de bénéfice.

La grande vogue de certains dessins empêcha la gravure de progresser en même temps que le reste de la fabrication : on n'éprouvait pas le besoin d'aller vite ; certains dessins gravés à la main exigeaient parfois une année de travail.

Il n'est guère d'indienneur qui pourrait aujourd'hui accorder à son graveur de pareils délais.

L'impression à la planche plate, gravée en taille-douce, avait aussi été pour Oberkampf un puissant élément de succès ; on l'abandonna peu à peu lorsque la construction de machines à imprimer au rouleau et les perfectionnements apportés par la mécanique à la gravure des cylindres d'impresion vinrent donner un nouvel essor à cette belle industrie.

Le blanchiment au chlore, ayant pour corollaire l'avivage rapide des couleurs garancées, permettait une rapidité jusqu'alors inconnue dans la fabrication. La filature et le tissage, pouvant difficilement, avec les moyens anciens, fournir des quantités suffisantes de tissus à l'impression, qui les transformait en si peu de temps, durent aussi augmenter leur production et per-

(1) Voir *Mercure Scientifique*, janvier 1902, p. 3.

fectionner leur matériel. On peut dire que la filature, le tissage, la teinture et l'impression ont toujours marché parallèlement dans la voie du progrès, apportant la prospérité dans toutes les régions où elles se développaient.

Il n'entre pas dans le cadre de la présente étude de suivre les modifications qui se sont produites dans la partie mécanique de l'impression des tissus : de la machine à une couleur de Lefèvre, qui, dès les premières années du XIXe siècle, avait occasionné une véritable révolution dans l'impression, jusqu'aux machines à douze, seize et même vingt-quatre couleurs, que l'on peut voir actuellement, des inventions bien diverses sont apparues, ont eu quelquefois un succès considérable, et ont ensuite été abandonnées. C'est ainsi que la perrotine, que Persoz appelait « une des plus belles conceptions du génie humain », est aujourd'hui inconnue de beaucoup d'imprimeurs. Cette machine permettait d'imprimer mécaniquement à la planche jusqu'à cinq couleurs ; mais la production ne repondait pas aux besoins sans cesse plus pressants de la consommation, et tandis que l'impression à la main proprement dite subsiste toujours, bien que notablement moins importante que par le passé, la perrotine a terminé sa carrière.

Nous énumérerons maintenant les principaux genres d'impression qui se sont succédé dans le courant du XIXe siècle, avec l'indication du principe sur lequel ils sont basés, et les modifications qu'ils ont subies.

I. *Couleurs minérales.* — Elles s'obtiennent par production directe sur le tissu : on imprègne le tissu d'une dissolution d'un sel métallique par teinture ou par impression, puis on le passe dans un bain capable de précipiter à l'état insoluble un des éléments du sel imprimé, soit par isolement, soit par combinaison : le bistre au manganèse se prépare en imprimant du chlorure de manganèse ; en passant ensuite en soude caustique, l'oxyde manganeux insoluble est mis en liberté, puis transformé en oxyde manganique de couleur bistre, par une oxydation à l'air ou par un passage en chlorure de chaux.

Les chamois, nankins, aventurines à l'oxyde de fer, se font d'après le même principe.

Les jaunes et oranges de chrome sont produits par une imprégnation préalable en sous acétate de plomb, précipité ensuite par le bichromate de potasse ou de soude. L'orange est produit par un virage simultané ou consécutif en lait de chaux.

Les verts aux sels de cuivre ou de chrome se préparent d'après des principes analogues.

Les bleus de Prusse s'obtiennent, soit par développement à la vapeur des éléments réunis dans la couleur, soit en imprégnant le tissu de sel ferrique et le passant ensuite en prussiate de potasse additionné d'acide. Le sel d'étain transforme le *bleu de Prusse* en *bleu de France*, plus nourri et plus pourpré.

Le bleu de Prusse teint sur coton, se prête à un enlevage à la soude caustique, peu usité aujourd'hui.

Le peu de solidité au savon des bleus au prussiate est compensé par leur grande résistance à l'air et à la lumière.

II. *Indigo.* — Jusqu'en 1826, la production des dessins blancs sur fond uni teint en indigo se faisait par *réserve :* c'était toujours, avec des perfectionnements apportés par la pratique, le procédé indiqué par Pline, que nous avons cité au début de cette note. Bien que la réserve se prête à des genres assez compliqués, elle ne pouvait s'appliquer efficacement que pour des sujets massifs à la planche : les dessins délicats au rouleau rendent mal, sont recouverts en tout ou partie par la teinture, ce qui enlève à l'impression sa régularité et sa netteté.

L'*enlevage*, au contraire, outre l'économie réalisable dans la teinture initiale en indigo, permet d'obtenir les dessins les plus fins. Le procédé de Thompson, le créateur du genre, consistait à imprégner le tissu, teint en indigo, d'une solution concentrée de bichromate de potasse que l'on séchait dans l'obscurité à une douce température. On imprimait ensuite une couleur contenant de l'acide oxalique, de l'acide sulfurique, du sulfate de plomb et de l'amidon grillé.

L'acide chromique, mis en liberté par la couleur acide ou *rongeant*, détruisait l'indigo et donnait, suivant la concentration du bichromate de potasse, du blanc ou du petit bleu. Un lavage à l'eau de craie terminait l'opération.

Camille Kœchlin imagina, vers 1869, une modification très ingénieuse au procédé Thompson ; son procédé est encore aujourd'hui en usage. Au lieu d'imprégner le tissu bleu de bichromate, on imprime ce bichromate saturé à la soude ou à l'ammoniaque, puis on passe en acide. La quantité de bichromate employée varie suivant l'intensité du bleu à détruire et suivant l'effet désiré (blanc ou petit bleu). En 1873, le même chimiste perfectionna son procédé et obtint des enlevages colorés de toutes nuances en imprimant des couleurs à l'albumine renfermant du chromate neutre et des couleurs insolubles pouvant résister à l'action de l'acide sulfurique dilué, telles que le jaune de chrome, le vermillon, le vert Guignet, le noir de fumée, certaines ocres ; le passage subséquent en acide met en liberté l'acide chromique : cet acide coagule l'albumine et fixe la couleur aussi bien que si on la vaporisait. Le bleu indigo rongé en blanc et en couleur se fait toujours en quantités importantes ; la beauté et la solidité de l'indigo rendent assez difficiles les imitations. Il serait, toutefois, téméraire d'affirmer que ce genre ne sera pas un jour complètement remplacé comme tant d'autres.

En imprimant comme réserves ou comme enlevages des mordants d'alumine, et en rentrant après coup des couleurs d'enluminage, on obtenait, par l'association du bleu indigo avec les rouges à la garance et autres couleurs, l'article *lapis*, que sa solidité et son aspect spécial ont fait rechercher et qui est encore en vogue.

L'impression directe de l'indigo, connue sous le nom de bleu faïencé, bleu de pinceau, puis bleu solide, bleu Schlieper, n'a plus l'importance qu'elle avait avant la découverte des bleus dérivés de l'alizarine et autres analogues.

L'article rouge turc enluminé a pour principe l'action énergique du chlore à l'état naissant sur les couleurs même les plus solides. Si on plonge dans une dissolution de chlorure de chaux, un tissu teint en rouge turc, il n'est pas sensiblement altéré, mais si on ajoute un acide la décoloration est rapide et le tissu devient blanc. Si au lieu de mettre de l'acide dans le bain on l'imprime sur le tissu au moyen d'un épaississant, l'action du chlore est localisée, et la décoloration ne se produit qu'aux endroits imprimés.

C'est ce qu'on appelle l'enlevage à la cuve décolorante. On peut produire des enlevages colorés, soit en additionnant l'acide de matières colorantes, insensibles à son action et à celle du chlore, comme par exemple le bleu de Prusse, soit en rentrant, après l'enlevage, des couleurs vapeur ou autres.

L'*enlevage sur mordant*, qui se fait encore aujourd'hui pour l'article deuil, s'obtient en imprégnant le tissu de pyrolignite de fer, toujours additionné de pyrolignit

d'alumine. On sèche, et on imprime un rongeant à l'acide citrique et au bisulfate de soude, qui empêche la fixation du mordant aux endroits imprimés. On étend à la chambre humide, on fixe le mordant au silicate de soude, et on teint au campêche préparé à l'ammoniaque, en ajoutant au bain de teinture un peu de sumac et de colle. On lave et savonne, et on donne au besoin un léger chlorage pour aviver le blanc. On teint ensuite quelquefois en couleurs claires, paille, mauve, etc...

Les enlevages sur bistre au manganèse, qui, depuis leur création, ont eu des périodes de faveur et d'indifférence, sont basés sur l'action réductrice du sel d'étain sur le bioxyde de manganèse qui constitue le bistre. Cette action s'exerce même à froid; on peut obtenir soit du blanc, soit des couleurs que l'on choisit parmi celles qui se fixent au sel d'étain ou qui sont insensibles à son action.

Depuis 1856, année où Perkin découvrit la *mauvéine* ou violet au bichromate, l'art de l'imprimeur sur tissu s'est enrichi d'un nombre prodigieux de matières colorantes artificielles, désignées sous le nom général, souvent inexact, de couleurs d'aniline. Il est plus juste de les appeler *couleurs dérivées du goudron de houille*, puisqu'elles ont toutes cette commune origine.

La fixation des couleurs artificielles par impression sur coton diffère suivant la nature de ces couleurs. Le bleu méthylène, la fuchsine, les violets, bleus, verts, dits basiques, se fixent au moyen du tannin. On imprime une dissolution de couleur épaissie à la gomme naturelle ou artificielle, additionnée d'une solution de tannin dans l'acide acétique, et on vaporise. La couleur ainsi fixée résiste à un lavage simple; mais le savonnage l'enlève. On a reconnu qu'un passage dans une dissolutien d'un sel métallique capable de précipiter par le tannin augmentait la solidité. Les sels d'antimoine et en particulier l'émétique, donnent les meilleurs résultats. Il est à remarquer que ce moyen d'augmenter notablement la solidité des couleurs d'aniline, bien que connu dès 1861, n'a été employé couramment que près de vingt ans plus tard.

Les couleurs dites acides, telles que les ponceaux, les éosines et dérivés, se fixent au moyen de l'alumine, comme toutes les matières colorantes insolubles, de quelque nature qu'elles soient (outremer, carmin de cochenille, etc., etc...).

Les couleurs se rapprochant des matières colorantes naturelles, telles que l'alizarine et tous ses dérivés, se fixent par teinture et impression comme les couleurs qu'elles sont destinées à remplacer. La teinture en alizarine se fait comme la teinture en garance; les procédés de teinture anciens ont été perfectionnés et surtout simplifiés; l'emploi des huiles solubles et du vaporisage, dû à Horace Kœchlin, permet d'obtenir des rouges beaux et solides, très rapidement et très économiquement.

Les couleurs vapeur, contenant à la fois le colorant et le mordant, sont aujourd'hui presque exclusivement en usage dans l'impression à fond blanc.

Une série de recettes d'impression n'offrirait qu'un intérêt bien médiocre; disons seulement que les principaux mordants employés avec les colorants du genre de l'alizarine, classe dans laquelle on trouve des rouges, des orangés, des jaunes, des bleus, des bruns, des violets, etc., sont les sels d'alumine, de fer et de chrome.

L'alizarine donne du rouge ou du rose avec l'alumine, du violet avec le fer, du grenat avec le chrome ou avec le mélange de fer et d'alumine.

Toute couleur vapeur d'impression renferme donc : un épaississant, gomme, amidon, etc., la matière colorante, le mordant, unique ou composé, et au besoin des produits destinés à modifier la couleur ou à lui donner des qualités spéciales.

Le noir d'aniline n'existe pas à l'état de couleur propre à être fixée, si ce n'est à l'état de laque insoluble ; on le produit de toutes pièces sur le tissu, en imprimant un mélange de sel d'aniline et de matières oxydantes, comme des chlorates ; ce mélange, additionné de sel ammoniac et d'un véhicule d'oxygène, comme le sulfure de cuivre ou les sels de vanadium, donne du noir sous l'action de la chaleur humide.

Le noir d'aniline vapeur contient un chlorate et un ferrocyanure ; le noir uni comporte un genre enlevage dont le principe est la propriété du noir d'aniline de ne se former qu'en milieu d'acide. Toute couleur alcaline s'opposera donc au développement du noir. On réalise des réserves colorées avec des couleurs à l'alumine renfermant de l'acétate de soude et des poudres minérales capables de résister aux opérations, comme l'outremer, le vermillon, le jaune de chrome, le vert Guignet, les ocres, etc.

Le noir d'aniline est la couleur la plus résistante que produise l'impression sur coton. On peut l'associer aux rouges et violets teints en garance ou en alizarine, au bleu solide, à l'indigo, au jaune ou à l'orange de chrome, au cachou et autres couleurs grand teint.

Les couleurs dérivées de la benzidine et autres analogues ont la propriété de se fixer sur le coton sans mordants. Ces couleurs sont appliquées dans l'impression, mais surtout pour les nuances claires, la résistance au lavage laissant à désirer dans les nuances foncées.

Par contre, ces couleurs, appliquées par teinture, se prêtent très bien au genre enlevage, et permettent de réaliser les effets les plus variés. L'enlevage se fait au sel d'étain; on le colore au moyen d'extraits de bois ou de couleurs basiques.

Les couleurs basiques se fixant sur tannin, telles que les violets, bleu méthylène, etc., comportent un enlevage sur mordant, comparable à celui que l'on fait sur noir au campêche. Le tissu, mordancé en tannin, est imprimé en soude caustique, puis teint et savonné. Les couleurs obtenues par ce moyen sont plus vives que si on les appliquait directement par impression.

Le mercerisage, qui a pour but de donner au coton un brillant qui le rapproche de la soie, est connu depuis plus de cinquante ans; mais a reçu ces dernières années des applications nouvelles. Cette opération consiste à traiter les tissus de coton, et principalement les satins, par un bain de soude caustique.

On s'oppose, par une tension sur rame, au retrait du tissu, puis on lave à fond et on blanchit, teint ou imprime comme à l'ordinaire. Les couleurs sont plus vives et plus nourries sur coton mercerisé que sur coton non traité.

Un genre d'impression d'un assez bel effet consiste à imprimer sur tissu mercerisé, c'est-à-dire brillant, des couleurs mates à l'albumine. On obtient de jolis effets de contraste, en harmonisant la couleur du fond et celle qu'on imprime.

Nous ne nous occuperons pas des tissus où le grattage produit, avec l'impression, des effets particuliers, comme les pilous, veloutines, etc. Le mode d'application des couleurs, qui est le principal objet de la présente note, ne diffère pas sensiblement de l'impression ordinaire.

La conclusion de ce travail, quelque peu aride pour ceux que l'impression n'intéresse pas directement, c'est que cette industrie est constamment en voie de progrès.

Le principal objectif du fabricant est la réduction du prix de revient, mais cette réduction ne doit jamais s'opérer au détriment des qualités du produit fabriqué ; il faut faire toujours mieux et toujours meilleur marché ! Ces deux conditions, qui semblent s'exclure l'une l'autre, la chimie est chargée de les réaliser.



IMPORTATION DE CARBONATE DE SOUDE EN ITALIE DEPUIS 1894

	Quintaux	Valeur en livres sterling
1894	56 762	13 850
1895	56 314	13 720
1896	54 152	9 894
1897	64 561	11 402
1898	59 552	11 484
1899	69 598	15 541
1900	69 819	16 059
Moyenne	60 156	12 645

Le quart environ de ces importations est d'origine anglaise.

Chem. Trade Journ., t. XXIX, p. 46.

EXPORTATION DE SOUDE ANGLAISE EN 1899 ET 1900

	1899 Quintaux	1900 Quintaux
Russie	156 500	80 069
Suède	—	68 025
Norwège	112 900	30 441
Allemagne	63 000	58 822
Hollande	133 400	125 457
France	43 000	31 092
Espagne et Iles Canaries	403 300	316 193
Italie	317 700	280 835
Etats-Unis	681 100	742 239
Australie	250 900	234 347
Canada	223 600	248 522
Autres contrées	1 423 600	1 441 112
Totaux	3 808 800	3 441 154

Oil, Paint et Drug Reps., vol. LX, n° 1.

PRODUCTION DE LA SOUDE AUX ETATS-UNIS EN 1899 et 1900.

La production totale comptée à l'état de soude à 58 % a été de 390 000 tonnes métriques en 1900 contre 387 020 en 1899. La valeur moyenne a été sensiblement plus élevée en 1900, 17,95 dollars contre 15,31 dollars en 1899. La Californie et le Névada ont produit 7 000 tonnes de soude naturelle en 1900 et 5 000 tonnes en 1899.

Oil, paint and Drug. Reps., t. LX, p. 16.

GISEMENTS DE BAUXITE DANS LA NOUVELLE GALLES DU SUD

D'importants gisements de bauxite ont été découverts récemment à Wingello, près de Uringelly Creek, à environ 105 milles de Sydney, ainsi qu'à Inverell et Emmaville à environ 460 milles au nord de Sydney.

Dans tous les échantillons analysés on a trouvé de l'acide phosphorique et de l'acide titanique, la quantité d'oxyde de fer varie de 2 à 42 % celle d'alumine de 28 à 61 %.

PRODUCTION DE MERCURE

(*Journal of the Society of Chemical Industry.*)

Le mercure se rencontre dans la nature à l'état de cinabre HgS combiné avec des sulfures de cuivre, d'argent et de fer. On le trouve dans des terrains de sédiment à Almaden, en Espagne, à Huaneaorlia, dans le Pérou et dans l'Idria ; le même minéral existe entre les couches, mélangé également au bitume et à des dépôts terrestres.

D'autres sources importantes de production sont représentées par les mines de la « Napo Consolidated Quicksilver Mining Company New-Almaden, à New-Idria, à Altoona et à Etna, toutes villes situées en Californie et où le cinabre est mélangé aux serpentines, aux trachites, aux basaltes et aux roches crayeuses voisines.

On trouve aussi le mercure à l'état de cinabre à Kotterback et à Dobschan en Hongrie et à Monte-Amiata en Toscane ; à Cornacchino et à Montebuono sous forme de minerai renfermant de 0,4 à 1,2 % de mercure.

En Russie, à Nikitwdka dans le district de Bachmunt, on exploite un cinabre analogue à celui d'Almaden dont le minerai donne un rendement de 0,6 à 20 % de mercure.

En 1898, les Etats-Unis d'Amérique ont produit 31 092 bouteilles de mercure évaluées à 1 188 627 dollars et l'année suivante, 638 bouteilles de moins ; mais, par suite de l'état du marché, la production cette année-là a rapporté 264 118 dollars de plus.

En 1899, les prix ont été les plus élevés qu'on ait relevés depuis 1890.

En janvier 1899, le mercure se vendait à San Francisco à raison de 42 dollars la bouteille pour les besoins locaux, la consommation locale et 37,30 dollars pour l'exportation ; mais en décembre, les prix ont atteint 51,50 dollars pour la consommation locale et 47 dollars pour l'exportation.

Pendant les vingt dernières années, tout le mercure américain est venu de la Californie à l'exception de 65 bouteilles de l'Orégon en 1887 ; le Texas, pendant la dernière ou les deux dernières années a fourni 1 000 bouteilles provenant du district minier de mercure de Terlingna.

En Hongrie, le « Rima Muranyer Gewerkschaft » y compris Dobschan, produit environ 1 000 kilos par an.

Le rendement de la Russie est estimé à 200 000 pouds de mercure (1 poud équivaut à 16,38 kilos).

D'après les statistiques recueillies par le « Metal and Metallurgical Society » à Francfort, il résulte que la production du monde s'est répartie de la manière suivante :

	Tonnes
Espagne	1 359
Etats-Unis d'Amérique	963
Autriche-Hongrie	500
Russie	360
Italie	206

Le tableau suivant indique la production pendant les dix années qui ont précédé 1900 ; les quantités sont en tonnes métriques.

Année	Etats-Unis	Espagne	Autriche-Hongrie	Russie	Italie	Total
1890	795	1 819	542	292	449	3 898
1891	794	1 790	570	324	330	3 803
1892	971	1 657	542	343	325	3 838
1893	1 047	1 665	512	200	373	3 697
1894	1 056	1 609	519	196	258	3 638
1895	1 179	1 506	535	434	199	3 035
1896	1 036	1 524	564	492	186	3 802
1897	965	1 728	532	617	192	4 034
1898	1 059	1 691	491	362	173	3 776
1899	993	1 357	500	360	206	3 416

Ajoutons aux sources de production déjà citées le Mexique, la Chine, le Japon, le Chili et le Pérou, mais il est impossible de vérifier exactement les chiffres.

Ainsi au Mexique, il existe un grand nombre de petites mines qui ne donnent pas de statistiques ; mais en-dehors de celles-ci, voici la production en tonnes métriques :

1893	286	1897	294
1894	300	1898	535
1895	213	1899	325
1896	218		

LES PÊCHERIES D'ÉPONGES DE CUBA

(*Journal of the Society of Arts.*)

La pêche des éponges est une industrie cubaine qui s'est développée très rapidement sur la côte méridionale de la Havane. Il y a environ quinze ans, un marin grec qui avait été le premier à voir les avantages qu'on pouvait retirer de la pêches des éponges commença à s'occuper de cette industrie. Aujourd'hui les exportations d'éponges de Batabano s''élèvent annuellement à 200 000 £.

Ceux qui sont engagés dans cette industrie sont des espagnols des îles Baléares, des grecs et quelques cubains.

Les schooners qui naviguent le long de la côte à la recherche des éponges restent généralement vingt jours partis. Les équipages ne reçoivent aucun salaire mais on leur abandonne un certain tant °/₀ des éponges qui représente pour chaque homme une moyenne de 10 £ à chaque voyage.

La pêche de l'éponge, qui est très facile, a lieu le long de la côte et, de préférence autour des nombreux îlots situés près de la côte.

Par suite du peu de profondeur et de la limpidité de l'eau, les pêcheurs peuvent prendre les éponges au moyen de perches munies de fourches à longues, dents appelées *pincharras*.

Les plus belles éponges qui sont blanches et très compactes se trouvent autour de Batabano. Dans les autres parties de l'île, les éponges ont généralement le dos rouge et s'abîment très rapidement.

Les pêcheurs cubains ont donné le nom de *machos* aux éponges de peu de valeur, tandis que les meilleures et les plus belles sont appelées *hembras*. Les petites éponges, pas plus grosses que le poing, sont appelées *redobles*. A Batabano, il y a des maisons qui s'occupent exclusivement d'acheter des éponges aux pêcheurs et de les exporter en France et aux Etats-Unis.

L'INDUSTRIE DU FER BLANC
AUX ETATS-UNIS

(*Journal of the Society of Arts.*)

Selon un rapport reçu par le Ministère du Commerce et émané du Bureau des statistiques aux Etats-Unis, les prix du fer blanc accusent une fluctuation remarquable due en grande partie au prix du produit qui a été beaucoup plus élevé que d'ordinaire en 1900. Les cotes du fer blanc fournies au Bureau des statistiques du Trésor indiquent qu'en avril 1901, le prix du fer blanc d'acier Bessemer était de 4,20 doll., la caisse de 100 livres, prix uniforme depuis janvier 1901. Le prix était de 5,50 doll. en janvier 1900, contre 3,80 doll. en janvier 1898.

Pendant ce temps, le prix du fer blanc des Straits qui était de 13,82 cents la livre en janvier 1898 s'est élevé à 34,62 cents en juillet 1900 ; il est ensuite descendu à 26,2 cents, le 19 avril 1901 pour remonter à 28,15 cents le 1er juin 1901.

En même temps le prix de l'acier en barres qui était de 15 dollars la tonne en juillet 1898 atteignait 35 dollards la tonne en janvier 1900 ; depuis cette date le prix a subi des fluctuations considérables pour devenir finalement stationnaire et s'arrêter à 28 dollars la tonne en mars 1901. Le tableau ci-dessous que nous empruntons au Rapport annuel de « l'American Iron and Steel Association » indique la production du fer blanc et du fer blanc terne, doux aux Etats-Unis pendant pendant les années qui s'étendent de 1892 à 1900 (années du calendrier).

Années	Quantités	Années	Quantités
	Tonnes		Tonnes
1892	18 303	1897	256 598
1893	55 182	1898	326 915
1894	74 260	1899	360 875
1895	113 666	1900	302 655
1896	160 362		

Le tableau suivant indique les importations de fer blanc aux Etats-Unis pendant les années qui s'étendent de 1890 à 1900.

Années	Quantités	Valeurs
	Tonnes	Dollars
1890	329 435	23 670 158
1891	327 882	25 900 305
1892	268 472	17 102 487
1893	253 155	15 559 423
1894	215 068	12 053 167
1895	219 545	11 482 380
1896	119 171	6 140 161
1897	83 851	4 366 828
1898	66 775	3 311 658
1899	58 915	3 738 567
1900	60 318	4 617 813

Le tableau suivant montre les exportations de fer blanc des Etats-Unis pendant les dix mois finissant respectivement le 30 avril 1899, 1900 et 1901.

Dix mois finissant le 30 avril	Quantités Livres
1899	183 955
1900	275 990
1901	1 306 100

(Board of Trade Journal).

LA PRODUCTION D'OZOCERITE OU CIRE MINÉRALE EN AUTRICHE

(Jonrnal of ehe Society of Arts.)

L'ozocérite ou cire minérale est une substance résineuse qui, sous bien des rapports, ressemble à la cire. On la trouve en Autriche-Hongrie, en Russie, en Roumanie, en Egypte, en Algérie, au Canada et au Mexique, presque toujours en même temps que le sel de roche et le charbon ; mais jusqu'ici on ne l'a pas rencontrée en quantités suffisantes pour l'exploiter avec profit, si ce n'est dans le district de Boryslav, dans la Galice autrichienne et, en quantité limitée, à Tchelekan, île situé sur la côte ouest de la mer Caspienne.

Il y avait environ un siècle qu'on connaissait l'existence d'une cire minérale dans le district pétrolier de Boryslav, mais pendant plus de cinquante ans, il n'en fut pas tiré parti. En 1854, un négociant de Lemberg ouvrit une mine dans le but d'utiliser l'ozocérite pour l'éclairage. Il inventa aussi une lampe spéciale pour l'emploi du combustible et la fit breveter. L'exploitation de sa mine ayant donné de bons résultats, un grand nombre de spéculateurs dont l'attention avait été ainsi éveillée, commencèrent par acheter aux paysans pauvres de petits terrains connus pour recéler des gisements du produit convoité et par faire creuser des puits dans leurs propriétés, si bien qu'en 1565, autour de Boryslav, sur un espace d'environ 63 milles carrés, il n'y avait pas moins de 11 000 puits d'ozocérite dont la profondeur variait de 25 à 170 pieds.

D'après le Consul des Etats-Unis à Trieste, l'insuffisance de la surface d'exploitation et une mauvaise direction finirent par obliger la plupart des propriétaires miniers à cesser les opérations et ceux qui résistèrent semblent aujourd'hui ne prospérer que modérément.

On a essayé récemment de former un syndicat pour réunir en une seule propriété et sous une seule direction toutes les mines existantes ainsi que toutes les concessions de terrains qu'on savait ou qu'on supposait renfermer des gisements de cire fossile.

On commence par creuser un puit qu'on fait ensuite communiquer avec les couches ou « nids » où se trouve la cire.

Il arrive quelquefois lorsqu'on ouvre un « nid » que l'énorme pression des gaz qui y sont accumulés expulse avec une grande violence la masse molle de cire. Ces accidents mettent en péril la vie des mineurs qui sont obligés de chercher un refuge dans les parties

supérieures du puit. Dans certains cas, la pression est si puissante que les puits même les plus profonds se trouvent remplis de cire jusqu'à la surface.

Une enquête officielle faite en 1898 a montré que, l'année précédente ; les couches d'ozokérite couvraient en Galice un étendue de 1 142 898 yards carrés et que 42 exploitations minières occupaient 5 413 personnes. Le rendement, cette année-là, avait été de 17 069 000 livres.

La cire minérale ne se rencontre jamais à l'état de pureté et on débarrasse près des mines le produit brut destiné à l'exportation des matières étrangères telles que terre, petites pierres, etc. A cet effet, on le met dans des réservoirs chauffés au moyen d'un foyer direct ou à la vapeur. Dans le premier cas, on dispose le foyer de manière à ce que les flammes frappent les parois aussi bien que le fond du réservoir ; autrement la cire serait surchauffée, ce qui amènerait une distillation partielle. Dans les exploitations importantes, on emploie actuellement la vapeur. Au commencement, la vapeur doit avoir le degré de chaleur nécessaire pour fondre la cire ; on n'a ensuite besoin que de conserver cette température pour maintenir la masse à l'état liquide. On verse ensuite la cire dans des vases réfrigérants ayant la forme d'un cône tronqué. Ces vases sont antérieurement blanchis à la chaux pour empêcher l'adhérence des blocs de cire congelés. Les blocs obtenus ont généralement de 15 à 25 pouces de haut, un diamètre de 30 à 36 pouces et pèsent de 650 à 830 livres.

Le point de fusion de l'ozocérite varie entre 130° et 212° Fahr. Le point de fusion moyen des qualités supérieures varie entre 140° et 158°.

La majeure partie d'ozocérite brute consommée en Autriche est transformée en cérésine. Il existe dans ce pays environ vingt raffineries et il est douteux que les mêmes procédés soient employés par deux d'entre elles. Dans la plupart des raffineries, la cire est mélangée avec 2 à 10 % d'acide sulfurique, chauffée et filtrée par le noir animal, le charbon de bois ou le spadium, ce qui lui donne une couleur jaune clair. On la traite ensuite de nouveau par l'acide sulfurique et finalement par la soude caustique, jusqu'à ce que toute trace d'acide soit éliminée.

Des essais ont été tentés avec succès pour éviter l'emploi de l'acide sulfurique et lui substituer le benzol ; dans ce cas, il faut éliminer le dissolvant par distillation. Dans le procédé dont nous voulons parler, le charbon en petits grains se trouve entre deux tamis adaptés à chaque filtre. Un certain nombre de filtres sont réunis dans un cadre et chauffés directement à la chaleur et suffisamment pour maintenir la cire à l'état liquide. Lorsque la masse a été suffisamment chauffée, on l'enlève pour la mettre dans des entonnoirs munis de filtres en papier et disposés de manière à pouvoir être chauffés pendant la filtration.

Une quantité considérable d'ozocérite est consommée en Autriche pour fabriquer la cire et la paraffine des cordonniers. Cette industrie, toutefois, paraît être entièrement limitée à Vienne. Le consul Hossfield dit qu'il est presque impossible d'énumérer les usages de plus en plus nombreux de la cérésine. Dans la fabrication des bougies, on la mélange à la cire, car, non seulement elle augmente la fusibilité de celle-ci, mais encore elle rend les bougies plus blanches.

On l'emploie aussi dans la fabrication des cylindres de phonographe, pour le modelage, la galvanoplastie, etc. Les résidus sont utilisés dans la fabrication de la cire des câbles télégraphiqnes, le vernis pour chaussures, etc.

Pendant l'année 1899 la dernière année où des chiffres aient été relevés, on a exporté d'Autriche 11 791 000 livres d'ozocérite brute évaluées à 174 500 livres sterling dont plus de 8 000 000 livres ont été en Allemagne. Le reste a été envoyé en France, dans la Grande-Bretagne et dans d'autres pays.

On a exporté 2 466 000 livres d'ozocérite raffinée évaluées à 47 800 livres sterling.

PETITES NOUVELLES

Les Chemins de fer souterrains de Londres

La British Westinghouse Electric et Manufacturing Company a reçu de M. Yerkes le contrat pour les machines électriques pour les chemins de fer souterrains de Londres. Les génératrices électriques auront les mêmes dimensions que celles construites pour la Manhattan Elevated Railway Company de New-York qui ont à présent la réputation d'être les plus grandes du monde. Les Génératrices Westinghouse en service sur le Manhattan Railway ont une capacité de 6 650 chevaux chacune et celles qui viennent d'être proposées pour le Métropolitain auront l'énorme capacité de 6 660 chevaux chacune.

Les génératrices pour le Métropolitain de Londres seront actionnées par turbines ; un fait assez remarquable puisque c'est la première fois qu'on ait jamais construit ou proposé la construction de turbines ayant même le tiers de cette grandeur. Pour donner une idée de ces génératrices, nous citons quelques détails des machines de la même puissance employées sur le Manhattan Railway. Ces machines pèsent 40 800 kilogrammes chacune, ont une hauteur de 12,80 m., et une seule fournit autant d'énergie que 500 000 hommes. La station centrale proposée aura un débit minimum de 70 000 chevaux et un maxima de 100 000. On va commencer tout de suite et en deux ans les affreux tunnels étouffants qui sont répandus dans tout Londres seront bien blanchis et ventilés, et pourvus de trains électriques tout à fait modernes.

Il est intéressant de noter que les machines électriques pour les chemins de fer souterrains des trois plus grandes villes du monde — Londres, Paris et New-York — ont été dessinées et construites par la maison Westinghouse.

Le Propriétaire-Gérant : Dr G. Quesneville.

Saint-Amand (Cher). — Imp. Bussière.

Saint-Amand (Cher). — Imprimerie Littéraire et Scientifique, Bussière

MARS 1902

LE MERCURE SCIENTIFIQUE

MÉMORIAL DE CHIMIE INDUSTRIELLE, DE PHARMACIE ET D'HYGIÈNE

(COMPLÉMENT DU *MONITEUR SCIENTIFIQUE*)

Prix du numéro : 50 c. — Pour un an, France : 5 fr. — Etranger : 6 fr.

Direction et Administration : 12, rue de Buci, Paris.

SOMMAIRE
DU
NUMÉRO DE FÉVRIER 1902
DE LA
MÉDECINE SCIENTIFIQUE

Prix : Pour un an, France, 6 fr. — Etranger, 7 fr.
Pour les abonnés du *Moniteur Scientifique*, 5 fr.

DIRECTEUR :
G. QUESNEVILLE
DOCTEUR ÈS SCIENCES, DOCTEUR EN MÉDECINE
Professeur agrégé à l'Ecole de pharmacie

SOMMAIRE
DU
NUMÉRO DE MARS 1902
DU
MERCURE SCIENTIFIQUE



MANUFACTURE DE CAOUTCHOUC
Michelin et Cie
Barbier & Daubrée 1832 - J. G. Bideau & Cie 1867
CLERMONT-FERRAND
Caoutchouc durci
Courroies de Transmission
NOTRE MAISON FABRIQUE SPÉCIALEMENT DEPUIS 1832
des Caoutchoucs de Première Qualité pour l'Industrie

ETUDE
DE QUELQUES LABORATOIRES INDUSTRIELS EN ALLEMAGNE

Par **M. A. Granger**.

(*Suite et fin*) (1)

II. — ÉTABLISSEMENT ROYAL DE RECHERCHES TECHNIQUES ET MÉCANIQUES (VERSUCHSANSTALT DE CHARLOTTENBOURG)

La *Königliche mechanisch-technische Versuchsanstalt* est destinée à étudier un certain nombre de matières et à donner son appréciation sur leur valeur. Cet établissement a pris progressivement son importance et actuellement il se trouve à l'étroit dans les locaux qu'il occupe ; une partie de ses services a dû être installée dans une maison privée. C'est en 1880 qu'un décret ministériel a créé une station d'essai de matériaux de construction ; au début, elle était chargée de trancher les différends qui pouvaient s'élever au sujet de la qualité des ciments entre les fabricants et les services de la construction. En 1882, un nouveau décret étendit ses attributions à l'examen des métaux et des pièces de construction.

Actuellement, la *Versuchsanstalt* est chargée d'entreprendre des recherches d'un intérêt général ou scientifique, elle doit faire des essais pour s'assurer de la qualité des matières que lui soumettent soit les administrations de l'Etat, soit les particuliers, C'est ainsi que l'article premier de son règlement définit ses attributions.

Elle comprend quatre sections :

I. Essai des métaux ;
II. Essai des matériaux de construction ;
III. Essai des papiers ;
IV. Essai des huiles.

En 1886, un arrêté ministériel a autorisé l'admission de volontaires dans l'établissement. Ces volontaires sont des jeunes gens, justifiant de connaissances jugées suffisantes, qui désirent prendre part aux recherches de la *Versuchsanstalt* pour s'assimiler les procédés d'investigation et se perfectionner dans les méthodes de mesure. Pendant leur stage, ces aides ne reçoivent aucune rétribution. On n'accepte dans l'établissement de volontaires que pour un stage d'au moins trois mois ; pendant ce stage, les volontaires sont soumis au règlement de la *Versuchsanstalt* et sont obligés de prêter leur concours aux travaux que leur indique le directeur. Naturellement, dans les différents services on cherche à donner à ces jeunes gens des questions les intéressant particulièrement ou paraissant les mieux appropriées à exercer leur habileté.

Les étudiants de l'École technique supérieure sont également autorisés à fréquenter la *Versuchsanstalt*. Cette autorisation leur est accordée par le Directeur, sous la condition que le temps que passent dans les laboratoires ces jeunes gens ne soit pas pris sur des exercices de l'École.

Comme on le voit par ce qui précède, le laboratoire de la *Versuchsanstalt* sert à la fois pour les recherches et pour l'enseignement. A la tête de ces services se trouve un directeur ayant sous ses ordres les chefs des quatre services que nous avons déjà indiqués. Chaque service a son chef particulier et son personnel, de sorte que dans chaque branche de recherches, les travailleurs ont l'autonomie indispensable pour ce genre de travaux. En 1899, le personnel se composait de 46 personnes : le directeur et ses quatre chefs de services, 4 collaborateurs, 13 préparateurs, 3 employés de bureau, 1 mécanicien, 19 ouvriers remplissant le rôle d'aides de laboratoire, 1 garçon de bureau.

I. *Essai des métaux*. — Ce service est surtout adonné aux recherches d'ordre physique ou mécanique. L'étude des constantes physiques des métaux et alliages présente un assez grand intérêt, et on comprend que la connaissance des dilatations a son importance. Les résistances à la rupture, par traction ou compression, sont des données qu'il ne faut pas négliger non plus de se procurer. Enfin, la métallographie, telle qu'elle est comprise maintenant, aide beaucoup dans l'examen des alliages. Ces trois groupes de travaux forment le fond des recherches de la section d'essai des métaux. Quoique puissamment outillée, il est évident qu'elle va accroître ses ressources quand elle prendra possession de sa nouvelle installation.

La section d'essai des métaux est en somme un laboratoire de mécanique appliquée, aussi le rôle que joue la chimie est-il assez effacé. Les travaux métallographiques actuels sont l'apanage de quelques savants presque autant physiciens que chimistes. Ce n'est plus la composition élémentaire du métal qui présente le maximum d'intérêt, c'est l'étude de sa structure interne. On rencontrera par suite dans cette section une organisation plus en rapport avec le laboratoire du physicien qu'avec le laboratoire du chimiste. Un banc d'épreuves permet d'étudier les conditions de rupture des échantillons, une installation microphotographique donnera la reproduction amplifiée des surfaces de séparation, enfin une série d'appareils enregistreurs servira à l'étude des déformations. Entre les mains de spécialistes habiles, une semblable section peut obtenir des résultats scientifiques et pratiques du plus haut intérêt. Un semblable service ne peut être confié qu'à des expérimentateurs rompus avec les méthodes physiques, car le choix des déterminations et des méthodes d'investigations est un travail de physicien.

II. *Essai des matériaux de construction*. — Le service d'essai des matériaux de construction ressemble beaucoup au laboratoire de la *Thonindustrie Zeitung* comme installation. On retrouve dans ce service les mêmes instruments de mesure et les mêmes déterminations. Du reste, les problèmes à résoudre sont semblables, puisqu'il ne s'agit ici que des matériaux artificiels : terres cuites, chaux et ciments. Il

(1) Voir *Mercure Scientifique*, février 1902, p. 19.

faut remarquer que la *Versuchsanstalt* a une surveillances de produits dirigée surtout au point de vue mécanique. L'établissement n'est pas un bureau de renseignements, donnant des conseils aux industriels, c'est un ensemble de services de contrôle, relevant moitié des ingénieurs, moitié des savants. Il se borne à un examen critique ; au figuré, nous dirons que son rôle demande moins de souplesse que celui des laboratoires précédents, il consiste à publier des résultats de mesure sans avoir à intervenir dans la fabrication. Ses mesures portent sur la dureté, la résistance, la compacité des terres cuites, des ciments, la prise des chaux hydrauliques, l'examen des matières premières. L'étude chimique n'intervient que si elle est nécessaire.

III. *Essai des papiers et textiles.* — Cette section est peut-être la plus originale de la *Versuchsanstalt*. Il semble, *a priori*, peu facile d'établir un ensemble de mesures précises sur de semblables matières. Le problème a été très heureusement résolu au point de vue mécanique et au point de vue chimique.

Les déterminations sont assez nombreuses ; nous allons donner une idée de celles que l'on effectue.

a) *Solidité.* — On désigne sous ce nom la résistance que le papier offre au déchirement. Cette résistance n'est pas la même dans tous les sens ; ce fait est lié du reste au mode de façonnage du papier. Le papier a subi une traction longitudinale pendant toute sa fabrication, tandis que latéralement il n'a eu à résister qu'à un faible effort. On fera les déterminations dans deux directions perpendiculaires dont l'une sera dans le sens de la traction pendant l'enroulement du papier sur la machine. Les déterminations sont prises sur des bandes coupées avec un instrument spécial ; on adopte comme dimension 18 centimètres de longueur et 1,5 cm. de largeur.

Ces déterminations ont nécessité la création d'une série d'appareils spéciaux. Le plus simple est une modification de l'appareil de de Michele pour l'étude des ciments. Il comprend deux pinces dont l'une est fixe et l'autre mobile ; ces deux pièces sont disposées de manière à maintenir la bande verticalement ; elles sont fixées : l'une (celle qui est fixe) à la partie inférieure de l'instrument, l'autre à un levier coudé à bras inégaux pouvant tourner autour d'un axe et supportant un poids à sa partie inférieure. La pesanteur tend à faire tomber le poids, ce qui détermine un mouvement du levier et un écartement des deux pinces. Une fois la bande attachée, vient-on à laisser agir le poids, la traction s'opère et, au moyen d'un index parcourant un arc divisé étalonné, on peut suivre la grandeur de l'effort exercé et lire sa valeur à l'instant de la rupture.

Un appareil plus coûteux, mais plus commode, a été imaginé par Wendler. Il comprend deux pièces disposées de manière à exercer une traction longitudinale sur la bande, seulement le dispositif est horizontal. La traction se produit au moyen d'une vis tournant dans une pièce fixe. Tout mouvement de rotation du petit volant, constituant ce dernier organe, amène le rapprochement ou l'éloignement des pinces. Le mouvement peut être donné électriquement, ce qui facilite beaucoup la manœuvre de l'instrument. L'appareil de Wendler sert à déterminer la résistance à la traction et l'allongement subi par l'échantillon. Un vernier disposé le long de la bande permet de lire, avec une précision suffisante, cette déformation longitudinale.

b) *La résistance au froissement* s'évalue au moyen d'un appareil dont le rôle est de déterminer un pli dans le papier, de le défaire et de le reproduire périodiquement. A cette fin, la bande de papier à examiner est placée dans deux pinces mobiles pouvant se rapprocher ou s'éloigner. Un mouvement alternatif d'approche ou d'éloignement leur est fourni par un dispositif mécanique. Pendant le rapprochement des pinces, le papier est sollicité à se plier et une pièce mécanique détermine le pli au milieu de la bande ; ce pli est déterminé alternativement dans un sens et dans l'autre.

Au bout d'un certain nombre de pliures, le papier se déchire ; on comprend donc qu'en comptant le nombre de plis avant la rupture, ce qu'il est facile de faire exécuter par un mécanisme auxiliaire, on peut comparer deux papiers différents et mesurer leur résistance au froissement.

c) *L'épaisseur* se détermine facilement avec un palmer ou avec l'appareil de Grossmann. Dans ce dernier instrument, le déplacement d'un contact appuyant sur un butoir fixe est amplifié par l'emploi d'un levier mobile sur un arc de cercle divisé.

d) *Résidu de cendres après combustion.* — On a adopté, pour cette opération de la calcination du papier, un dispositif spécial. Le papier est placé dans un tube en treillis de platine. Il suffit de le chauffer pour déterminer l'inflammation et la combustion du papier ; les cendres restent dans le tube, conservant la forme de l'échantillon.

e) *Examen microscopique.* — On déchire le papier humecté, ou mieux on fait chauffer le papier avec une lessive de soude (le papier de bois se colore pendant cette dernière opération). La bouillie obtenue est lavée, puis décolorée si cela est nécessaire et examinée avec un grossissement de 120 diamètres après humectage à la teinture d'iode. La pâte de bois, le jute se colorent en jaune, la cellulose du bois, de la paille, de l'alfa ne donnent pas de colorations, tandis que le coton, le lin, le chanvre prennent une teinte brune.

f) *Pâte de bois.* — Sa présence se constate avec le chlorhydrate de naphtylamine, le sulfate d'aniline et la phloroglucine. C'est ce dernier réactif qui m'a semblé le plus souvent employé.

On peut faire des déterminations quantitatives ; on recommande soit le papier à la diméthylparaphénylènediamine, soit la solubilité dans la liqueur cupro-ammoniacale.

g) *L'encollage* fait l'objet d'une étude spéciale. On détermine sa nature et sa valeur. Pour cela, on remarque comment le papier se laisse traverser par des réactifs pouvant produire une coloration. On a adopté le tanin et le chlorure ferrique.

Les textiles sont examinés par la même section ; ils ne donnent pas lieu à des essais aussi nombreux et aussi méticuleux. Leur résistance se mesure au moyen d'appareils plus robustes que ceux qui servent pour les papiers.

IV. *Essai des huiles.* — Cette dernière section n'a pu trouver place dans le bâtiment de la *Versuchsanstalt.* Elle est installée dans une maison de Charlottenbourg, Uhlandstrasse. L'étude des huiles de graissage, des huiles minérales et des huiles végétales a fait de très grands progrès dans ces dernières années ; les deux premières catégories ont pris une grande importance, aussi le contrôle de leurs propriétés s'est-il imposé. Ici les méthodes ordinaires du laboratoire peuvent rendre de grands services sans qu'il soit nécessaire de recourir à des appareils particuliers bien nombreux. Le travail chimique a à jouer son rôle. Voici les principales déterminations auxquelles donnent lieu ces huiles :

Fluidité, poids spécifique, dilatation, solidification, pouvoir réfringent, action de la lumière polarisée (*pouvoir rotatoire*).

Ce sont des essais physiques qui ne demandent pas de matériel particulier.

Les essais chimiques comprennent :

L'*acidité*, le *degré résineux*, la *résinification*, la *teneur en eau*, le poids de *cendres*, le *degré oléique* et la *nature chimique*.

Les huiles animales ou végétales donnent lieu à quelques déterminations spéciales : *indice d'iode*, *portion non saponifiable*, par exemple.

Pour les huiles minérales, il faut également examiner quelques points spéciaux : *teneur en paraffine, en bitume, inflammabilité, points d'ébullition.*

La section d'essai des huiles et matières grasses a une besogne très multiple, car non seulement les déterminations sont nombreuses, mais les analyses, qui sont ici nécessaires, deviennent très délicates.

On a essayé de déterminer mécaniquement la valeur des huiles de graissage au moyen d'un appareil imaginé par M. Martens, le directeur de la *Versuchsanstalt.*

L'organisation de la *Versuchsanstalt* de Charlottenbourg permet d'apporter des développements à l'établissement sans perturbation pour son fonctionnement. En effet, chaque section est autonome et ne dépend que d'un directeur unique ; on peut donc étendre les travaux de la *Versuchsanstalt* sans toucher à son organisation ; il suffit de créer une nouvelle section.

Un semblable service a dû demander beaucoup de travail lorsqu'il a fallu l'installer, car il ne peut fonctionner utilement qu'avec des hommes habiles, instruits et ayant étudié spécialement les questions à y traiter. Le sectionnement a limité les efforts de chacun et empêché l'éparpillement des efforts. Entre les mains de chimistes quelconques, même habiles, le résultat serait désastreux, car on demande aux opérateurs de savoir faire œuvre personnelle au besoin, chose impossible à obtenir avec des chimistes ordinaires.

Pour terminer cette rapide esquisse, nous allons donner quelques renseignements sur le service des essais au point de vue de la rémunération. Nous prendrons nos exemples dans la section des papiers et textiles.

Essai de la résistance à la traction et de l'allongement	12 50
Essai de la résistance au froissement . . . ,	2 50
Détermination des cendres	3 75
Détermination avec analyse qualitative des cendres	12 50
Détermination avec analyse quantitative des cendres	62 50
Mesure de l'épaisseur et évaluation du poids au mètre carré	2 50
Recherche de la pâte de bois	1 25
Recherche quantitative de la pâte de bois .	37 50
Examen microscopique	6 25
Recherche de l'encollage, des agents colorants, du chlore, de l'acidité. de 6 25 à	62 50

La même recherche quantitative coûte le double.

On a créé des abonnements donnant des réductions sur les prix ci-dessus.

L'essai complet d'un papier (sans les déterminations quantitatives) ne coûte déjà plus que 25 francs. S'il s'agit de 25 papiers, le tarif s'abaisse et la redevance n'est plus que de 468 fr. 75 (375 marks) ; pour 500 papiers elle diminue encore et n'est plus que de 625 francs.

La *Versuchsanstalt* se charge d'examiner aussi les appareils d'essais des particuliers ; la vérification coûte de 25 à 150 francs.

On voit par ces chiffres que les Allemands n'ont pas admis le principe de la gratuité dont on abuse si facilement chez nous.

La *Versuchsanstalt* publie un recueil spécial sur ses travaux, recueil dans lequel sont consignés ses méthodes et ses résultats (1).

III. — « MATERIAL-PRUFUNGS-ANSTALT » DE NUREMBERG

L'exemple de la Prusse n'a pas été perdu pour le reste de l'Allemagne. La Bavière, à son tour, a créé un laboratoire analogue à celui de Charlottenbourg. Cet établissement est situé à Nuremberg et se trouve dans le bâtiment du Musée d'art industriel.

On a fait deux divisions seulement :

Essais mécaniques ;

Essais chimiques.

La première s'occupe des déterminations de résistances et des constantes des matériaux. En 1900, elle a exécuté 110 opérations telles que : déterminations de résistance à la rupture et à l'écrasement, de la dureté, etc.

La deuxième section a effectué 908 analyses et 236 travaux de recherches. Citons : étude d'un minium fraudé, essai d'une huile de graissage, examen chimique de papier, analyse d'un étain trop plombifère, etc.

L'établissement répond aux questions qui lui sont adressées et joue le rôle de conseil.

Les travaux ne s'exécutent que contre rémunération.

(1) *Mittheilungen aus der Königlichen technischen Versuchsanstalten zu Berlin* (Charlottenbourg).

Nous allons donner comme exemple les prix des essais correspondants à ceux de la *Versuchsanstalt*, de Charlottenbourg :

Essai de la résistance à la traction et allongement	6 25
Essai de la résistance au froissement	1 25
Détermination des cendres	2 50
Détermination des cendres avec analyse qualitative	6 25
Détermination des cendres avec analyse quantitative (prix à débattre).	
Recherche de la pâte de bois	1 25
Essai complet	18 75

EXPORTATION DU PHOSPHATE AMÉRICAIN

(*The Engineering and Mining Journal.*)

Pendant que les agents des producteurs étrangers poussent activement leurs phosphates sur les marchés consommateurs d'Europe, les exportateurs américains s'ingénient à faire face à la concurrence.

Dans la Floride, ceux qui exploitent la roche de haut rendement envisagent une consolidation, tandis que dans le Tennessee, on a déjà opté en faveur de certaines mines du district de M. Pleasant.

Les exportateurs font valoir qu'une amalgamation des intérêts miniers leur donnerait plus de facilité pour régler les prix et les frêts.

La Floride et le Tennessee sont les deux principales sources de production de phosphate de roche destiné à la fabrication du superphosphate commercial.

Nous donnons ci-dessous le compte rendu détaillé des exportations pendant les trois mois qui se sont terminés au 31 mars.

Destination	Floride		Tennessée	Total
	Roche de haut rendement	Galet	Roche de haut rendement	
	Tonnes			Tonnes
Autriche	—	2 200	—	2 200
Belgique	11 256	—	3 000	14 256
Angleterre	4 400	2 420	1 782	8 602
France	2 300	8 378	17 657	28 335
Allemagne	57 583	4 300	915	62 798
Hollande	16 337	—	—	16 337
Italie	—	4 200	16 096	20 296
Suède et Norvège	2 910	5 098	—	8 008
Total	94 786	26 596	39 450	160 832

On verra par ce tableau que dans la Floride le commerce étranger pour les roches d'un rendement élevé constitue presque 59 % du total, tandis que le Tennessee en a fourni environ 25 % et le reste soit 16 % appartient aux galets de la Floride.

En comparant le mouvement total avec la période correspondante de l'année dernière, il y a eu une augmentation de 32 146 tonnes, soit 20 % en 1901, due principalement à la demande plus active de roche à rendement élevé de la Floride. Il faut ajouter au chiffre ci-dessus 7 241 tonnes exportées par la Caroline du Sud, ce qui accuse une grande diminution sur l'année dernière. Notre principal débouché à l'étranger est l'Allemagne qui a reçu 59 % de l'exportation totale. Cette proportion s'élèverait probablement s'il était possible de faire passer la quantité expédiée par les ports de Hollande.

En France et en Italie, la roche du Tennessee se vend davantage que celle de la Floride.

Les prix étrangers des phosphates américains que nous enregistrons sont inférieurs aux prix de l'an dernier. Ceci est dû en un certain sens au frêt moins élevé demandé pour ces ports, quoiqu'il soit admis que la demande y est très calme.

Les prix moyens c, i, f, pour les phosphates de la Floride pendant le trimestre écoulé au 31 mars de cette année ont été les suivants par tonne de 2 240 livres : Haute roche 77 à 80 %, 12 livres sterling 18 ; caillou de terre 68 à 73 %, 9 livres sterling 35 ; peace River 58 à 63 %, 7 livres sterling 75 ; roc du Tennessee 78 %, 11 livres sterling. Les frêts de l'Océan de la Floride jusqu'aux ports continentaux se sont maintenus entre 3 livres sterling 18 et 3 livres sterling 85 la tonne ; à la Baltique et à la Méditerranée entre 4 livres sterling 80 et 5 livres 28 et au Royaume-Uni entre 3 livres 50 et 3 livres 75. Ces frêts étaient inscrits surtout sur les registres de l'époque et depuis le 1er avril des chiffres plus bas ont été indiqués. En réalité, les frêts actuels sont des plus bas et pour longtemps.

LE COMMERCE DE MANGANÈSE DE BATOUM

(*Foreign office annual series*, n° 2623.)

Les difficultés que les producteurs de minerais de manganèse ont rencontrées depuis la découverte du minerai dans le Transcaucase, n'ont pas empêché le développement régulier de cette industrie, puisque nous voyons que, depuis l'année 1885, l'exportation de minerai dans ce pays a plus que décuplé en volume. L'augmentation a été amenée par la demande qui existait depuis plusieurs années sur les marchés européens ; par la réduction des frais de transports consentie par le gouvernement Russe au commencement de 1899 pour le manganèse expédié par voie ferrée de Tchiaturi à la grande ligne de Straropan (de 10 cents à 7 cents par poud) ; et enfin par l'élévation du prix du manganèse sur le marché. Depuis l'année 1885 jusqu'à la fin de l'année 1899, les mines des huit villages situés sur la rive droite de la rivière Kvirilli ont produit 1 517 688 tonnes de manganèse, et trois villages situés sur la rive gauche de cette même rivière en ont produit 758 283 tonnes.

La production de minerai la plus considérable a eu lieu en 1899 ; cette année là on a extrait 549 232 tonnes de manganèse dont les quatre villages de Mgvimevi, Shukruti, Zeda-Rgani et Perevessi ont fourni 483 354 tonnes, soit 88 %.

Les mines appartenant aux dix principaux propriétaires miniers ont donné un rendement d'environ 1 451 613 tonnes, c'est-à-dire à peu de chose près le quart de la production totale.

En 1895, le nombre des mines exploitées était de 181 comprenant 379 galeries et ce nombre s'est élevé graduellement à 429 mines avec 820 galeries en 1899.

L'accroissement de production n'est pas dû à l'introduction de nouvelles machines ou de méthodes meilleures concernant l'exploitation minière, mais à ce fait qu'on accorde moins d'importance au triage du manganèse et qu'on s'inquiète peu de séparer le mauvais minerai du bon.

Il y a quelques exemples de producteurs qui ne trient pas du tout le minerai mais le font transporter au chemin de fer dans l'état où on l'a obtenu dans les mines ; d'autres, encore, augmentent leur production en mélangeant le rebut des dernières années à leur minerai nouvellement extrait.

L'exportation de minerai de manganèse dans les pays étrangers par les ports de Poti et de Ratoum ainsi que les expéditions pour la Russie ont également augmenté dans la même proportion que la production pendant les quinze dernières années.

Le tableau suivant donne les chiffres des exportations dans les pays étrangers et des expéditions pour la Russie par les deux ports que nous venons de citer, depuis l'année 1885.

Années	Par le port de Batoum	Par le port de Poti	Total
	Tonnes	Tonnes	Tonnes
1885	18 702	22 695	41 397
1886	18 077	35 673	53 750
1887	10 004	49 519	59 523
1888	7 003	42 073	49 076
1889	11 255	44 235	55 490
1890	10 396	125 096	135 492
1891	5 323	78 716	84 039
1892	7 155	122 680	129 835
1893	7 975	113 640	121 615
1894	6 980	147 852	154 832
1895	5 516	166 242	171 758
1896	4 289	158 090	162 379
1897	3 923	194 791	198 714
1898	11 596	254 712	266 308
1899	22 726	381 008	403 734
1900	52 917	373 262	426 179
Total . . .	203 837	2 310 284	2 514 121

Pendant la période que nous revisons (1885-1900) le Royaume-Uni qui a été le plus grand importateur de manganèse russe a consommé environ 994 848 tonnes, soit 39 % de la quantité totale exportée.

La Hollande vient ensuite avec 18 % suivie par la France, les Etats-Unis d'Amérique et la Belgique qui en ont pris environ 14,82 %, et enfin les centres manufacturiers de Russie qui ont consommé le reste.

La demande de minerai de manganèse russe dans le Royaume-Uni pendant les années citées plus haut a subi des fluctuation considérables s'élevant ou s'abaissant suivant les besoins du marché, tandis que la demande de l'Allemagne n'a fait qu'augmenter régulièrement, sans fluctuations, d'année en année.

La Hollande n'est pas consommateur de manganèse et sert seulement de point de transit pour l'Allemagne qui, en 1898-1899 a importé plus de manganèse du Caucase que le Royaume-Uni.

On estime actuellement les exportations de manganèse du monde à environ 700 000 tonnes par an. La part de la Russie est de près de 49 %.



LA PRODUCTION MINÉRALE
EN ESPAGNE EN 1899.

(*Foreign Office Annual Series*, n° 2560. Mars 1901).

En 1901, la production de minerais en Espagne a atteint 6 786 000 livres, c'est-à-dire le total le plus élevé qu'on ait enregistré jusqu'ici. Ce total présente sur la production de l'année 1898 un excédent de 591 303 livres.

Les mines actuellement exploitées en Espagne occupent une surface de 6 250 56 acres et l'étendue totale des mines comprises dans les concessions s'élève à 1 526 709 acres.

On peut juger l'intérêt qui s'attache à l'industrie minière à ce fait que, pendant l'année 1899, de nouvelles mines comprenant un espace de 169 441 acres ont été désignées et réservées et qu'à la fin de l'année, il restait à examiner 7 385 pétitions pour l'obtention de droits miniers.

En 1899, la production des minerais les plus rares était la suivante :

Minerais	Quantité	Valeur
	Tonnes	Livres sterling
Plomb.	308 659	2 479 000
Fer.	9 505 119	1 741 000
Houille	2 565 437	956 000
Cuivre	2 443 044	597 000
Mercure	32 144	254 000
Zinc	119 770	241 000
Sel.	598 108	218 000
Manganèse	104 974	70 000
Soufre.	58 922	20 000

Les accroissements les plus notables dans la production des minerais par rapport à l'année précédente ont été constatés pour le fer, la houille, le cuivre et le sel.

Les minerais dont la production a baissé comprennent le plomb et le soufre.

En ce qui concerne les exportations espagnoles aux Etats-Unis, il se trouve que le produit espagnol satisfait absolument aux exigences spéciales des Etats-Unis, de sorte que, dans la pratique, la demande est illimitée.

Pendant l'année 1899, le total des minerais et des métaux espagnols importés aux Etats-Unis s'est élevé à plus de 7 000 000 livres et, pour répondre à la de-

mande croissante, une surproduction devient nécessaire.

L'industrie métallurgique se développe également beaucoup.

La production des minerais et des métaux manufacturés mis en œuvre a atteint, pendant l'année 1899, la somme de 7 047 000 livres, soit une augmentation de 576 000 livres sur l'année 1898.

Les plus importantes productions pendant l'année 1899, ont été les suivantes :

Matières	Quantité	Valeur
	Tonnes	Livres sterling
Plomb	162 613	2 469 000
Fer	885 310	1 699 000
Cuivre	57 706	1 361 000
Argent	88	412 000
Mercure	1 361	296 000
Coke	341 443	262 000
Zinc	6 184	192 000
Ciment hydraulique	165 645	72 000

Plomb. — La production de sulfure de plomb non argentifère s'est élevée en Espagne à 12 370 tonnes évaluées à 955 000 livres pendant l'année 1899. Sur ce total, les mines de plomb de la province de Faen ont produit 101 907 tonnes ; les mines de l'Alméria, 13 909 tonnes ; de Ciudad Réal, 4 400 tonnes et de Tarragano, 1 439 tonnes. L'exportation s'est élevée à 1 779 tonnes évaluées à 16 300 livres dont 1 251 ont été envoyées en France, 210 en Belgique et 150 environ dans la Grande-Bretagne ainsi qu'en Italie.

La production de sulfure de plomb argentifère en 1899 a atteint 184 906 tonnes estimées à 1 524 000 livres.

Les principales mines, situées dans la province de Murcie, ont produit 132 582 tonnes, évaluées à 960 000 livres.

Dans la province de Ciudad Réal, la production a été de 25 988 tonnes ; dans celle de Badajoz, 13 012 tonnes et dans celle de Cordoba, 10 834 tonnes.

L'exportation de plomb argentifère s'est élevée, en 1899, à 8 018 tonnes, estimées à 99 400 livres, dont 6 987 ont été envoyées en Belgique, 803 tonnes dans la Grande-Bretagne et 204 tonnes en Allemagne, 555 tonnes d'autres minerais de plomb, évaluées à 4 200 livres, ont été exportées en majeure partie en Belgique.

Cuivre. — En 1899, la production des mines de cuivre s'est élevée en Espagne à 2 443 644 tonnes estimées à 597 000 livres, soit une augmentation de 140 000 tonnes sur l'année précédente.

Sur ce total, 2 426 152 tonnes, estimées à 582 000 livres, provenaient de la province de Huelva ; 15 489 tonnes, estimées à 10 980 livres, de celle de Séville et quelques centaines de tonnes des provinces de Murcie, de Léon et de Navarre.

D'accord avec le mémorandum publié par la Rio Tinto Company, la production de la Compagnie de Mines a été la suivante :

Minerais pour l'exportation	644 371
» employés en Espagne	1 005 573
Total	1 649 844

La production de cuivre fin s'est élevée à 34 817 tonnes, dont 20 230 tonnes de cuivre provenant des mines, de 14 587 tonnes de cuivre contenu dans les pyrites expédiées à l'étranger.

On a déclaré que le minerai extrait contenait une moyenne de 27,10 % de cuivre contre 28,52 % l'année précédente.

La quantité de minerais exportée en Angleterre, en Allemagne et aux Etats-Unis, a été de 636 323 tonnes en 1899, au lieu de 618 110 tonnes en 1898, 582 540 tonnes en 1897 et 119 585 tonnes en 1896.

Le prix moyen du cuivre en 1899 était 72 livres, 14 shillings, 6 pence la tonne, au lieu de 51 livres 0 shilling, 7 pence en 1898.

Les bénéfices de l'année se sont élevés à 1 877 403 livres, ce qui représente une augmentation de 658 586 livres sur l'année précédente. Les bénéfices nets se sont élevés, en 1899, à 1 669 194 livres, y compris les 13 392 livres de balance de l'année précédente, au lieu de 1 016 804 livres en 1898. On a déclaré pour l'année un dividende de 4 %.

La production des autres mines de cuivre de la province de Huelva a été estimée comme il suit : Mines de Tharsis et Laguzano, 256 747 tonnes de pyrites et 4 416 de minerai ; mines de Silas de Calânas, 316 194 tonnes de pyrites et 3 210 tonnes de minerai, mines de Pêna del Hierro, 90 000 tonnes de pyrites ; mines de San-Miguel, 56 480 tonnes de pyrites et 972 tonnes de minerai ; mines de Herrerias, 11 786 tonnes de pyrites et 722 tonnes de minerai, etc.

L'exportation des minerais de cuivre en 1899 s'est élevée à 948 000 tonnes évaluées à 1 366 000 livres. Les principaux pays intéressés ont été la Grande-Bretagne, 550 000 tonnes ; la Hollande, 141 000 tonnes ; les Etats-Unis, 118 000 tonnes ; l'Allemagne, 101 000 tonnes ; la Belgique, la France et l'Italie, environ 10 000 tonnes chacune.

Le minerai de cuivre a été exporté dans la Grande-Bretagne à raison de 13 000 tonnes et de 842 tonnes en Allemagne.

Mercure. — La production de mercure en 1899 s'est élevée à 32 144 tonnes, évaluées à 255 000 livres. Sur ce total, 20 322 tonnes provenaient des mines d'Almaden ; 10 732 tonnes d'Oviédo et 1 090 tonnes de Grenade.

La production totale de 1899 a été de 307 tonnes inférieure à celle de l'année 1898 ; ce qui s'explique sans doute par des raisons commerciales.

La production des mines d'Almaden a été la suivante :

Marchandises	1898	1899
Minerai extrait. Tonnes	19 945	20 322
» employé	18 233	15 194
Mercure produit	1 594	1 289
» bouteilles	46 211	37 378

En 1899, à Oviédo, la production de mercure a été de 1 475 bouteilles (une bouteille = 34 kilogrammes et demi ou 76 livres) à la Porvenir Society (Mières) ;

l'Union Asteriana (Mières), 300 bouteilles et la Soterrâna Pola de Lena, 61 bouteilles.

L'exportation de mercure, en 1899, 3 221 tonnes évaluées à 695 000 livres, s'est répartie entre le Royaume-Uni, 3 156 tonnes ; la France, 61 tonnes ; la Belgique et le Mexique, environ 1 tonne chacun.

Zinc. — La production totale de minerai de zinc s'est élevée, en 1899, à 119 770 tonnes évaluées à 241 760 livres. Les principales provinces qui ont produit le zinc sont : Murcie, 56 499 tonnes ; Santander, 43 825 tonnes ; Cordoue, 6 795 tonnes ; Grenade, Alméria et Guipuzcoa, plus de 2 000 tonnes ; Ternel, 1 520 tonnes.

La majeure partie de la blende produite pendant l'année 1896, 63 438 tonnes, a été exportée en Belgique où l'on en a envoyé plus de 50 000 tonnes ; la France a consommé 6 631 tonnes ; la Hollande et la Grande-Bretagne n'ont reçu que de faibles quantités.

En 1899, sur 31 649 tonnes de calamine exportée, plus de 15 000 tonnes ont été expédiées en France et en Belgique et quelques centaines de tonnes dans la Grande-Bretagne, en Hollande et en Italie.

Les principaux ports pour l'expédition du zinc sont : Carthagène, Santander, Séville, Alméria et Malaga.

Manganèse. — Pendant l'année 1899, la production de manganèse a été limitée à la province de Huelva, à l'exception de 525 tonnes produites à Oviedo et de quelques tonnes à Ternel et Gerona.

Soufre. — Dans la province de Murcie, la production de soufre a atteint 35 000 tonnes évaluées à 350 000 pesetas (14 000 livres) ; dans celle d'Alba, etc., 19 506 tonnes évaluées à 117 036 pesetas (4 700 livres) et dans celle d'Alméria, 4 416 tonnes, estimées à 42 714 pesetas (1 700 livres).

Pyrites de fer. — L'exportation des pyrites de fer s'est élevée à 319 284 tonnes, évaluées à 153 000 livres. La majeure partie a été envoyée aux Etats-Unis, 126 028 tonnes ; dans la Grande-Bretagne, 61 778 tonnes ; en Hollande, 48 014 tonnes et en France, 47 330 tonnes.

L'exportation totale des pyrites de fer, pendant l'année 1899, accuse une augmentation de 62 944 tonnes.

BIBLIOGRAPHIE

Thermodynamique et chimie. Leçons élémentaires à l'usage des chimistes par P. Duhem, correspondant de l'Institut de France, professeur de physique théorique à l'Université de Bordeaux. 1 volume de 496 pages. Prix : 15 francs. (Librairie scientifique, A. Hermann, 6-12, rue de la Sorbonne).

M. P. Duhem dont la réputation à l'étranger est universelle a publié depuis quelques années un *Traité élémentaire de mécanique chimique*, fondée sur la thermodynamique en 4 volumes, dont nous avons annoncé la publication au fur et à mesure de leurs apparitions (1897-1899).

Il a extrait de ce grand traité tout ce qui pouvait facilement être lu par les personnes n'ayant comme connaissances mathématiques ou physiques que celles qui figurent au programme des divers baccalauréats.

On ne peut que remercier l'auteur et l'éditeur d'avoir permis aux chimistes de s'initier à l'interprétation d'une foule de phénomènes, physicochimiques, que l'on trouvera reproduits dans ce volume. La préface suivante de l'auteur permettra de se rendre compte de la valeur de cet ouvrage et du service que M. P. Duhem a rendu aux chimistes.

Préface

Le développement que la Thermodynamique a subi depuis cinquante ans sollicite l'attention d'hommes qui se sont voués aux études les plus diverses.

Les opinions, naguères admises sans conteste, touchant l'objet et la portée des théories physiques, ont été bouleversées ; la Mécanique a cessé d'être l'ultime explication du monde inorganique ; elle n'est plus qu'un chapitre, le plus simple et le plus parfait, d'une discipline générale qui régit toutes les transformations de la matière brute ; ces transformations, d'ailleurs, il ne s'agit plus d'en découvrir la nature et l'essence, mais seulement d'en coordonner les lois au moyen d'un petit nombre de postulats fondamentaux. Le philosophe suit, anxieux, les phases de cette évolution, l'une des plus considérables qu'ait subies la Cosmologie.

La Physique mathématique, au début du xixe siècle, avait fourni aux géomètres les problèmes les plus beaux et les plus féconds ; les efforts tentés pour résoudre ces problèmes avaient fait germer plus d'une branche de l'Analyse moderne ; mais on pouvait craindre que les filons exploités par tant de génies ne fussent épuisés. La nouvelle doctrine généralise extrêmement les énoncés des problèmes autrefois abordés ; elle en pose d'entièrement nouveaux, et, par là, elle ouvre de vastes carrières aux recherches du mathématicien.

Les diverses branches de la Physique semblaient isolées les unes des autres ; chacune d'elles invoquait ses principes propres et relevait de méthodes particulières. Aujourd'hui, le physicien reconnaît qu'il n'a point affaire à un faisceau de branches indépendantes les unes aux autres, mais à un arbre dont les rameaux divers sont issus d'un même tronc ; toutes les parties de la Science qu'il cultive lui apparaissent solidaires, comme le sont les membres d'un corps organisé.

Enfin, les lois formulées par la Thermodynamique imposent un ordre rationnel aux chapitres les plus confus de la Chimie ; des règles nettes, simples, peu nombreuses débrouillent ce qui n'était qu'un chaos ; les circonstances dans lesquelles se produisent les

diverses réactions, les conditions qui les arrêtent et assurent l'équilibre chimique, sont fixées par des théorèmes d'une précision géométrique.

Aussi le philosophe, le mathématicien, le physicien, le chimiste sont-ils également avides de connaître la Thermodynamique actuelle, de saisir, en une claire vue, ses principes, ses méthodes, ses résultats. Mais en cette Science, chacun d'eux est intéressé par un aspect différent ; à chacun d'eux, il faudrait un Traité différent.

C'est au chimistes que nous destinons ces *Leçons*.

Ce que le chimiste attend surtout de la Thermodynamique, ce sont des règles simples, nettes et aisées à manier qui lui servent de fil conducteur dans l'effroyable dédale des faits chimiques déjà connus, qui le guident au cours de ses recherches, qui lui marquent exactement, en chaque réaction, les conditions variables dont il peut disposer et les circonstances essentielles qu'il est tenu de déterminer.

Ces règles, nous nous sommes efforcés de les formuler avec rigueur et clarté. Nous avons accompagné chacune d'elles de nombreux exemples ; par là, nous avons voulu non seulement en signaler l'importance et la fécondité, mais encore mettre en lumière les précautions qu'il faut prendre lorsqu'on la veut appliquer.

Suffit il, cependant, au chimiste qu'on lui formule les propositions aux quelles aboutit la Thermodynamique, sans analyser, avec lui, les principes dont elle part ? Beaucoup le pensent ; certains le disent ; nous ne pouvons le croire.

Outre qu'il est indigne d'un homme qui pense de prendre certains aphorismes pour guides de son activité scientifique sans chercher à connaître les titres dont ces aphorismes se réclament, les sources d'où découle leur autorité, cette paresse intellectuelle aurait, dans la pratique, de désastreuses conséquences.

On dit souvent qu'il n'est pas de règles sans exception. Touchant les règles que la Thermodynamique trace à la Mécanique chimique, il serait plus juste de dire que toute règle découle d'hypothèses et qu'aucune hypothèse n'est légitime en dehors de certaines conditions précises et déterminées. En Physique, il n'est point de principe qui soit vrai en tout temps, en tout lieu, pour toute circonstance. Or, le champ dans lequel une règle s'applique avec sécurité a pour bornes les limites d'exactitude des hypothèses dont la règle découle. Celui donc qui ne sait d'où vient une règle, risque de l'employer en des cas où son usage est proscrit et de trouver en elle, non point un guide sûr, mais une conseillère d'erreur.

Voilà pourquoi, avant de formuler les lois de la Statique et de la Dynamique chimiques, nous avons tenu à examiner les fondements sur lesquels reposent ces sciences.

A cet examen sont consacrées nos cinq premières Leçons ; nous avons mis tous nos soins à dégager l'exposé des idées premières de la Thermodynamique de tout appareil algébrique compliqué ; *en fait, nous n'avons supposé, à notre lecteur, aucune connaissance mathématique ou physique qui ne figure explicitement au programme des divers baccalauréats.*

C'est l'algèbre qui, des hypothèses fondamentales, tire les règles utiles au chimiste ; le mécanisme de cette déduction ne peut donc être séparé des formules mathématiques par lesquelles, seules, il fonctionne ; ne voulant pas écrire pour le géomètre, nous n'avons pus en analyser les rouages ; mais cette omission n'importe guère au chimiste ; lorsque celui-ci a pris

une connaissance exacte des conditions dans lesquelles il est légitime d'user d'un principe, lorsqu'il voit clairement les conséquences pratiques qui se relient à ce principe, il peut, avec une entière assurance, se fier à la chaîne dont il tient les deux bouts d'une main ferme ; car les maillons intermédiaires, qu'il n'a pas éprouvés, ont la rigidité de l'Algèbre.

D'ailleurs, si quelque esprit curieux et armé pour cette étude désirait combler cette lacune et suivre, en tout son développement, cet enchaînement de la Mécanique chimique, il trouverait, aisément, à satisfaire son avidité de connaître ; en d'autres circonstances, nous nous sommes efforcé de l'y aider.

Nous avons donné une large place aux applications les plus récentes de la Thermodynamique à la Chimie. Nous avons, particulièrement, développé les applications de cette admirable *Lois des Phases*, théorème d'Algèbre enfanté par le génie de J. Willard Gibbs et dont les chefs de l'Ecole Hollandaise, Van der Waals, Bakhuis Roozboom et Van't Hoff, ont su faire l'une des règles directrices les plus précieuses de la Chimie moderne.

Nous avons étudié avec un grand soin ces systèmes aux fallacieuses propriétés qui ont longtemps passé pour des composés définis : cristaux mixtes, conglomérats eutectiques, états indifférents des mélanges doubles. Nous n'avons rien négligé de ce qui peut mettre l'expérimentateur en garde contre ces simulateurs de l'analyse chimique.

Nous n'avons pas voulu, toutefois, que l'exposé de ces chapitres, si nouveaux et si pleins de promesses, de la Mécanique chimique, fît tort à l'étude des découvertes qui ont reçu la sanction du temps et qui sont aujourd'hui classiques. Disciple de Moutier, de Debray, de Troost, de Hautefeuille, De Gernez, nous n'avons voulu ni oublier, ni laisser oublier, que l'union de la Thermodynamique et de la Chimie s'était accomplie en France, au laboratoire de l'immortel Henri Sainte-Claire Deville.

P. Duhem.

Le tabac, son histoire, sa production, sa consommation, son rôle au point de vue économique, son influence sur la santé physique, intellectuelle et morale de l'enfant et de l'adulte. Moyens de combattre le tabagisme — Action des particuliers et action de l'Etat, par Jules Denis. 1 volume in-8° de 120 pages avec figures et graphiques 2 fr. 50. Octave Doin, éditeur, 8, place de l'Odéon, Paris, 6e.

La toile peinte à l'Exposition universelle de Paris de 1900. — Rapport du délégué du comité de chimie de la *Société industrielle de Mulhouse*. Extrait du *Bulletin*. — Tirage à part illustré et tiré à très peu d'exemplaires, comprenant hors texte : vingt planches photographiques représentant l'histoire du dessin d'ameublement à travers les âges ; des spécimens de gravure par photographie avec écran ; des échantillons imprimés avec rouleaux en verre ; des types des plus fines et des plus grosses gravures ; spécimens des diverses fabrications d'Europe ; fabrication traînée ; viscose ; opaline ; formaldéhyde noir acétylène, etc. ; reproduction en 28 couleurs du Panneau de M. Steiner ; laines japonaises ; shiboris ; échantillons de : soie artificielle ; crin artificiel ; tissus de tourbe, de papier, de plumes ; tissu d'amiante imprimé. — Se trouve seulement chez l'auteur Dépierre, Mulhouse. Prix : 15 francs, port en sus.

Traité de la teinture et de l'impression des matières colorantes artificielles, 4e volume. — Couleurs azophores et azoïques. Nouvelles ma-

tières colorantes rouges, un fort volume de 516 pages, 3 planches et 210 échantillons par Dépierre. — Prix : chez Béranger, éditeur, Paris et chez l'auteur, 26 frs. 50, port en sus.

Le Propriétaire-Gérant : Dr G. Quesneville.

Saint-Amand (Cher). — Imp. Bussière.

Saint-Amand (Cher). — Imprimerie Littéraire et Scientifique, BUSSIÈRE

AVRIL 1902

LE MERCURE SCIENTIFIQUE

MÉMORIAL DE CHIMIE INDUSTRIELLE, DE PHARMACIE ET D'HYGIÈNE

(COMPLÉMENT DU *MONITEUR SCIENTIFIQUE*)

Prix du numéro : 50 c. — Pour un an, France : 5 fr. — Etranger : 6 fr.

Direction et Administration : 12, rue de Buci, Paris.

SOMMAIRE

DU

NUMÉRO DE MARS 1902

DE LA

MÉDECINE SCIENTIFIQUE

Prix : Pour un an, France, 6 fr. — Etranger, 7 fr.
Pour les abonnés du *Moniteur Scientifique*, 5 fr.

DIRECTEUR :
G. QUESNEVILLE
DOCTEUR ÈS SCIENCES, DOCTEUR EN MÉDECINE
Professeur agrégé à l'Ecole de pharmacie

SOMMAIRE

DU

NUMÉRO D'AVRIL 1902

DU

MERCURE SCIENTIFIQUE


MANUFACTURE DE CAOUTCHOUC
Michelin et Cie
Barbier & Daubrée 1832 - J. G. Bideau & Cie 1867
CLERMONT-FERRAND
Caoutchouc durci
Courroies de Transmission
NOTRE MAISON FABRIQUE SPÉCIALEMENT DEPUIS 1832
des Caoutchoucs de Première Qualité pour l'Industrie

Le Commerce de la France pendant le 2e semestre de 1901

IMPORTATION DES PRODUITS CHIMIQUES EN FRANCE (COMMERCE SPÉCIAL)

Marchandises et provenances. —	1901. kilog.	1900. kilog.	1901. Francs.
Brome	63.800	52.400	327.000
Bromures	2.500	9.700	13.000
Iode brut ou raffiné	37.500	2.7300	216.000
Iodures et iodoforme	800	800	3000
Phosphore blanc	5.200	8.800	18.000
Acides acétique	765.900	477.500	82.000
Acides arsénieux	524.800	527.800	246.000
Acides borique	4.352.000	443.200	197.000
Acides chlorhydrique	1.910.200	1.965.400	76.000
Acides citrique liquide (jus de citron naturel ou concentré)	2.304.000	23.534.00	1.174.000
Acides citrique cristallisé	1.300	1.100	2.000
Acides gallique cristallisé	5.400	3.600	27.000
Acides nitrique	967.600	1.143.200	183.000
Acides oléique	4.163.700	2.886.100	1.582.000
Acides oxalique	762.000	680.700	606.000
Acides stéarique	33.03.000	21.584.000	2.772.000
Acides sulfurique	54.22.500	4.311.100	215.000
Acides tannique . . . Fr.	54.650.000	42.343.300	479.000
Acides tartrique	435.000	182.600	81.000
Extrait de châtaignier, etc.	3.493.800	2.299.400	491.000
Oxydes de cobalt safre, smalt et azur	72.400	67.000	195.000
Oxydes de cobalt pur	9 000	8.700	223.000
Oxydes de cuivre	164.200	86.300	269.000
Oxydes d'étain	30.300	48.100	95.000
Oxydes de fer	995.800	1.027.500	140.000
Oxydes de plomb	1.427.000	1.313.700	636.000
Oxydes d'urane	25.200	40.200	461.000
Oxydes de zinc	1.334.700	1.869.200	693.000
Bioxyde de baryum . . . Fr.	47.601.000	42.818.700	476.000
Ammoniaque (alcali volatil)	148.900	187.900	27.000
Potasse et **Carbonate** de potasse	2.617.300	2.800.600	1.134.000
Cendres végétales vives ou lessivées	45.200	72.900	1.000
Salin de betteraves	974.900	903.900	146.000
Soude caustique	1.085.200	1.453.600	209.000
Soude naturelle ou artificielle (carbonate de soude) brute	34.400	15.300	—
Soude naturelle ou artificielle (carbonate de soude) raffinée, Sel de soude	4.793.900	5.106.600	25 000
Soude naturelle ou artificielle (carbonate de soude) raffinée, Cristaux de soude	83.900	386.500	3.000
Natron	44.000	52.500	2.000
Bicarbonate de soude	315.000	560.000	55.000
Sels de soude non dénommés	498.200	668.000	41.000
Sel marin, sel de saline et sel gemme bruts ou raffinés autres que blancs	35.970.000	42.302.300	390.000
Sel marin, sel de saline et sel gemme raffinés blancs	260.000	448.400	6.000
Sels ammoniacaux bruts	9.234.900	14.978.300	2.526.000
Sels ammoniacaux raffinés	416.900	536.900	242.000
Sels d'étain	17.200	8.900	29.000
Sels de plomb, produits chimiques et couleurs à base de plomb non dénommés . . Fr.	7.360.000	8.315.600	74.000
Acétate de plomb	52.000	58.900	29.000
Alcool méthylique	67.900	101.200	45.000
Alumine anhydre	100	—	—
Alun d'ammoniaque ou de potasse	89.700	77.000	5.000
Alunite calcinée ou moulue	500	—	—
Hydrate d'alumine	22.200	23.700	7.000
Borax mi-raffiné ou raffiné	136.600	127.500	51.000
Borate de chaux	3.423.500	3.474.300	513.000
Carbonates de magnésie	182.600	168.300	81.000
Carbonates de plomb	1.925 400	2.019.100	841.000
Permanganate de potasse	102.700	26.800	113.000
Chlorures de chaux	2.372.300	1.974.400	252.000
Chlorures de potassium	14.096.200	1.372.200	2.261.000
Chromates de plomb	56.200	38.500	35.000
Chromates de potasse et de soude	2.789.100	3.328.500	1.865 000
Éther acétique et sulfurique	1.700	2.900	2.000
Chloroforme	1.100	900	—
Collodion	4.500	30.00	6.000

EXPORTATION DES PRODUITS CHIMIQUES FRANÇAIS (COMMERCE SPÉCIAL)

Marchandises et destinations. —	1901. kilog.	1900. kilog.	1901. Francs.
Brome	3.200	2.000	—
Bromures	13.400	17.600	21.000
Iode brut ou raffiné	12.100	8.500	6.000
Iodures et iodoforme	58.100	59.600	726.000
Phosphore blanc	136.200	246.800	426.000
Phosphore rouge	68 800	57.800	436.000
Acides acétique	559.300	567.200	77.000
Acides arsénieux	6.400	23.300	3.000
Acides borique	472.800	327.200	216.000
Acides chlorhydrique	1.978.600	1.288.200	99 000
Acides citrique liquide (jus de citron naturel ou concentré)	177.200	58.500	89.000
Acides citrique cristallisé	133.200	166.100	358.000
Acides gallique cristallisé	—	6.600	—
Acides nitrique	957.700	988.100	181.000
Acides oléique	4.546.600	5.112 800	975.000
Acides oxalique	5.900	4.500	2 000
Acides stéarique	2.912.200	2.015.500	1.322.000
Acides sulfurique	3.764.900	3.965.800	186.000
Acides tannique ou tanin	60.900	66.000	111.000
Acides tartrique	456.800	531.700	1.079.000
Extraits de châtaignier ou autres sucs tanins extraits des végétaux	32.764.200	31.218.900	5.440.000
Oxydes de cobalt safre, smalt et azur	11.500	9.400	31.000
Oxydes de cobalt pur	4.000	6 600	88.000
Oxydes de cuivre	37 200	9.900	62.000
Oxydes de fer	133.800	147.100	18.000
Oxydes de plomb	1.907.400	1.081.100	209.000
Oxydes de zinc	1.901.000	2.119.100	1.001.000
Bioxyde de baryum	2.900	50.900	3.000
Ammoniaque (alcali volatil)	150.000	156 100	27.000
Magnésie calcinée	36.800	55.000	48.000
Potasse et **Carbonate** de potasse Angleterre	2.870.100	3.037.300	
Potasse et **Carbonate** de potasse Belgique	6.524.000	5.300.600	
Potasse et **Carbonate** de potasse Autres pays	544.300	472.100	
Totaux	9.938.400	8.810.000	3.536.000
Cendres végétales vives ou lessivées	24.600	27.900	—
Salin de betterave	278.300	353.800	33.000
Soude caustique	11.310.500	16.489.700	2.651.000
Soude naturelle ou artificielle (carbonate de soude) brute	1.501.300	1.359.400	88.000
Soude naturelle ou artificielle (carbonate de soude) raffinée, Sel de soude	47.702.600	42.946.300	3.701.000
Soude naturelle ou artificielle (carbonate de soude) raffinée, Cristaux de soude	3.253.000	2.598.200	193.000
Natron	52.600	41.700	2.000
Bicarbonate de soude	408.700	1.65.100	77.000
Sels de soude non dénommés	1.116.200	927.700	97.000
Sel marin, sel de saline et sel gemme bruts ou raffinés autres que blancs	128.080.000	130.563.000	1.764.000
Sel marin, sel de saline et sel gemme raffinés blancs	39.880.000	44.783.600	996.000
Sels ammoniacaux bruts	3.940.200	3.002.500	1.081.000
Sels ammoniacaux raffinés	618.000	131.900	398.000
Sels de cobalt	7.800	1.300	133.000
Sels d argent	4.500	1.900	221.000
Sels d'étain	24.700	42.100	2.000
Sels de plomb, pr. chim. et coul. à base de plomb non dénom.	185.400	243.100	29.000
Acétates de cuivre brut	124.500	186.600	128.000
Acétates de cuivre raffiné, en poudre	89.100	227.000	116.000
Acétates de cuivre cristallisé	236.900	248.700	426.000
Acétates de fer (Voir Pyrolignites.)			
Acétates de plomb	87.200	58.800	2.000
Acétates de soude	321.800	364.600	84.000
Alcool méthylique	128.000	570.400	88.000
Alumine anhydre	—	—	—
Alun d'ammon. ou de potasse	282.500	220.000	31.000

Importation (Suite).

Marchandises et provenances.	1901. kilog.	1900. kilog.	1901. francs.
Glycérine	624.600	955.800	161.000
Nitrates de potasse	873.500	1.977.100	379.000
Nitrates de soude Chili	229.923.000	285.549.800	
Nitrates de soude Autres pays	51.700	404.900	
Totaux	229.974.700	285.954.700	48.265.000
Oxalate de potasse	149.200	73.400	134.000
Silicate de soude ou de potasse	77.600	97.000	7.000
Sulfates d'alumine	2.312.400	2.106.600	230.000
Sulfates de cuivre	15.815.300	24.087.800	8.116.000
Sulfates de fer	45.000	1.594.600	2.000
Sulfates de magnésie calciné	1.847.700	1.646.600	128.000
Sulfates de potasse	2.893.100	5.247.400	541.000
Sulfates de soude	1.486.000	3.043.800	3.000
Sulfate et autres sels de quinine	900	1.700	—
Sulfite et bisulfite de soude	169.800	124.900	20.000
Hyposulfite de soude	64.400	8.300	12.000
Sulfure d'arsenic	114.900	208.300	82.000
Sulfure de mercure en pierres	600	—	2.000
Sulfure de mercure pulvérisé	24.600	24.400	151.000
Tartrates de potasse Lie de vin	6.385.600	7.640.000	1.390.000
Tartrates de potasse Tartre brut	2.741.600	3.136.800	3.380 000
Tartrates de potasse Cristaux de tartre	90.100	100.800	133.000
Tartrates de potasse Crème de tartre	83.000	131.500	75.000
Prussiates de potasse et de soude	134.200	56.100	167.000
Superphosphates de chaux	71.337.300	64.156.600	3.334.000
Engrais chimiques	101.550.500	82.022.000	8.110.000
Produits dérivés du goudron de houille. Produits obtenus directement par la distillation du goudron de houille	32.866.200	35.919.100	4.261.000
Produits dérivés du goudron de houille. Produits dérivés des produits de la distillation de la houille	1.839.700	2.076.800	5.136.000
Celluloïd brut en masse, en plaques ou en feuilles	141.200	156.000	747.000
Produits chimiques non dénommés à base d'alcool Kil.	56 900	51.100	1.242.000
Produits chimiques non dénommés à base d'alcool Fr.	242.400	47.845.400	237.000
Produits chimiques non dénommés autres Kil.	51.700	21.000	360.000
Produits chimiques non dénommés autres Fr.	6.899.300	729.594.700	5.844.000

IMPORTATION DES TEINTURES PRÉPARÉES ET DES COULEURS EN FRANCE (COMMERCE SPÉCIAL)

Marchandises et provenances	1901. kilog.	1900. kilog.	1901. francs.
Cochenille	291.700	355.600	634.000
Kermès animal	1.100	600	1.000
Indigo. Indes anglaises	381.000	671.400	
Indigo. Autres pays	313.800	297.400	
Totaux	694.800	968.800	6.377.000
Indigo-Pastel, indigue, inde-plate et boules de bleu	2.000	500	1.000
Cachou en masse	3.728.700	5.668.900	1.908.000
Rocou préparé	171.000	150.600	116.000
Orseille préparée humide en pâte	600	10.900	—
Orseille préparée sèche (Cudbéard ou extraits)	10.700	3.400	16.000
Extraits de bois de teintures et d'autres espèces tinctoriales Garancine	100	5.900	—
Extraits de bois de teintures et d'autres espèces tinctoriales Autres	267.000	407.200	188.000
Teintures dérivées du goudron de houille Acide picrique	—	100	—
Teintures dérivées du goudron de houille Alizarine artificielle	198.900	316.400	581.000
Teintures dérivées du goudron de houille Autres	1.299.100	1.369.000	4.344.000
Outremer	192.000	174.200	198.000
Bleu de Prusse	72.700	75.800	163.000

Exportation (Suite).

Marchandises et destinations	1901. kilog.	1900. kilog.	1901. francs.
Alunite calcinée ou moulue	—	—	—
Borax. brut	154.600	375.600	54.000
Borax. mi-raffiné ou raffiné	719.400	183.700	245.000
Borate de chaux	12.500	23 600	2.000
Carbonates de magnésie	35.300	22.600	3.000
Carbonates de plomb	23.84.300	2.900.200	132.000
Chlorates de potasse	2.704.200	3 053.500	465.000
Chlorates de soude, de baryte et autres	957.900	646.300	1.056.000
Permanganate de potasse	5.600	3 000	5 000
Chlorures de chaux	15.396.700	15.303.000	2.883 000
Chlorures de magnésium	24.300	539.00	1.000
Chlorures de potassium	1.035.800	492.000	38.000
Chromates de plomb	17.100	2.300	7.000
Chromates de potasse et de soude	12.100	67.000	4 000
Éther acétique et sulfurique	48.000	34.300	70.000
Chloroforme	4.000	4.300	8.000
Collodion	42.00	3 200	4.000
Glycérine	7.930.300	7.997.600	8.758.000
Kermès minéral	231.600	362 200	394.000
Nitrates de potasse	1.298.600	1.027.200	591.000
Nitrates de soude	5.803.800	5.948.700	1.189.000
Oxalate de potasse	3.800	10 800	3.000
Pyrolignite de fer	329.200	780.700	16.000
Pyrolignite de plomb	178.900	16.100	—
Pyrolignite de chaux	10.300	19.300	2.000
Silicates de soude ou de potasse	405.700	50.7200	40.000
Sulfates d'alumine	21.100	103.600	1.000
Sulfates de cuivre	2.815.300	3.139.900	1.289 000
Sulfates de fer	1.201.600	1.070.200	60.000
Sulfates de magnésie calcinée	618.300	462.700	42.768
Sulfates de potasse	758.400	748.600	71.000
Sulfates de soude	81.175.500	2.0879.900	788 000
Sulfates de zinc	17.000	12.100	2 000
Sulfate et autres sels de quinine	60.100	36.000	3.245.000
Hyposulfite de soude	89.100	66.500	16.000
Sulfure de mercure pulvérisé	5.800	3 600	28 000
Tartrates de soude Lie de vin	1.634.000	687.900	350.000
Tartrates de soude Tartre brut	7.046.100	7.179.600	9.178.000
Tartrates de soude Cristaux de tartre	146.700	6.700	224.000
Tartrates de soude Crème de tartre Angleterre	2.288.100	1.882.600	
Tartrates de soude Crème de tartre Autres pays	834.800	607.300	
Totaux	4.213.200	3.573.500	7.140 000
Tartrates de soude Autres	14.100	26.100	32.000
Prussiates de potasse et de soude	652.200	684 200	963.000
Superphosphate de chaux	99.884.400	74.841.200	5.683.000
Engrais chimiques	94.297.300	127.232.600	7.531.000
Produits chimiques dérivés du goudron de houille. Produits obtenus directement par la distillation du goudron de houille	3.390.600	2.130.100	648.000
Produits chimiques dérivés du goudron de houille. Produits dérivés des produits de la distillation de la houille	548.800	387.600	824.000
Celluloïd brut	140.700	177.500	973.000
Produits chimiques non dénommés à base d'alcool	33.800	57.000	143.000
Produits chimiques non dénommés autres	12.924.800	9.902.400	7.792.000

EXPORTATION DES TEINTURES PRÉPARÉES ET DES COULEURS FRANÇAISES (COMMERCE SPÉCIAL)

Marchandises et destinations	1901. kilog.	1900. kilog.	1901. francs.
Cochenille	277.900	252.900	604.00
Kermès animal	1.300	900	1.00
Indigo	417.300	416.900	2.945.00

Importation (Suite).

Marchandises et provenances	1901. kilog.	1900. kilog.	1901. francs.
Carmins communs	1.900	3.300	10 000
Carmins fins	100	100	4.000
Vernis. à l'alcool	19.000	17.500	39.000
Vernis. à l'essence, à l'huile ou à l'essence et à l'huile mélangées	1.155.400	1.345.600	1.401.000
Encre à dessiner en tablettes	2.500	6.400	25.000
Encre à écrire ou à imprimer	117.000	119.900	130.000
Noir d'imprimeur en taille-douce	7.200	6.400	12.000
Noir d'Espagne et de fumée	1.343.900	14 61.300	626.000
Noir minéral naturel	311.100	274.600	42.000
Crayons simples en pierres	83.700	76,500	72.000
Crayons composés à gaine de bois	128.800	140.900	340.000
Mines pour crayons (noires et de couleur)	1.000	1.800	1.000
Charbons préparés pour éclairage électrique	94.700	125.400	151.000
Ocres broyées ou autrement préparées	613.700	694.200	36.000
Terres de Cologne, de Cassel, d'Italie, de Sienne et d'Ombre	303.500	259.300	54.000
Verts de Schweinfurt et verts métis, cendres bleues ou vertes	19.700	17.500	13.000
Verts de montagne, de Brunswick, et autres verts résultant du mélange du chromate de plomb et du bleu de Prusse	87.200	109.300	28.000
Talc pulvérisé	3.689.500	3.727.200	180.000
Couleurs broyées à l'huile	281.200	183.200	39.000
Couleurs en pâte, préparées à l'eau pour papiers peints	89.600	95.600	24.000
Bronze en poudre ou en paillettes, brocart et produits assimilés au brocart	78.400	73.800	320.000
Couleurs non dénommées. Fr.	95.370.000	62.002.000	919.000

IMPORTATION DES TEINTURES
ET TANNINS
EN FRANCE (COMMERCE SPÉCIAL)

Marchandises et provenances	1901. kilog.	1900. kilog.	1901. francs.
Garance en racine, moulue ou en paille	305.100	234.700	136.000
Curcuma en racine	483.100	2.57.300	305.000
Curcuma en poudre	2.600	4.900	2.000
Quercitron	988.900	745.600	128.000
Lichens tinctoriaux	229.200	180.000	80.000
Écorces à tan, moulues ou non. Belgique	735.900	695.700	
Algérie	2.843.600	4.322.900	
Autres pays	1.077.500	1.076.100	
Totaux	4.657.000	6.094.700	456.000
Sumac, Fustet et épine-vinette. Écorces, feuilles et brindilles. Italie	4.960.800	4.508.700	
Autres pays	328.300	218.400	
Totaux	5.289.100	4.727.100	1.161.000
moulus. Italie	3.853.100	3.540.900	
Autres pays	234.500	439.100	
Totaux	40.876.00	3.980.000	975.000
Noix de galle et avelanèdes entières concassées ou moulues. Turquie	2.312.300	2.607.900	
Autres pays	2.858.200	3.439.000	
Totaux	5.170.500	6.046.900	8.126.000

Exportation (Suite).

Marchandises et destinations	1901. kilog.	1900. kilog.	1901. francs.
Indigo-Pastel, indigue, inde plate et boules de bleu	87.700	11.5900	103.000
Cachou en masse	433.300	433.000	43.000
Rocou préparé	98.700	146.300	67.000
Orseille préparée humide en pâte	34.600	52.900	17.000
Orseille préparée sèche (cudbeard ou extrait)	22.000	18.100	33 000
Extraits de bois de teinture et d'autres espèces tinctoriales. Garancine	106.800	91.900	105.000
Autres. Allemagne	5.944.500	6.342.400	
Belgique	2.370.700	2.471.300	
Angleterre	1.429.600	1.434.700	
États-Unis	437.600	425.600	
Autres pays	4.604.900	4.568.400	
Totaux	14.787.300	15.485.000	11.191.000
Teintures dérivées du goudron de houille. Alizarine artificielle	7.300	7.200	4.000
Acide picrique	1.100	2 100	3.000
Autres	824.200	928.800	1.355.000
Outremer	1.188.400	1.123.600	1.270.000
Bleu de Prusse	533.000	55.900	95.000
Carmins communs	6.400	5.300	26.000
Carmins fins	6 400	5.400	205.000
Vernis à l'alcool	129.300	119.400	306.000
Vernis à l'essence, à l'huile ou à l'essence et à l'huile mélangées	1.329.000	1 250.800	1.087.000
Encre à écrire ou à imprimer	1.911.100	1.821.400	2.963.000
Noir d'ivoire	1.400	5.000	1.000
Noir d'imprimeur en taille-douce	100	300	—
Noir de fumée	431.500	570.100	196.000
Noir minéral	62.500	52.200	8.000
Crayons composés à gaine de bois	46.100	188.300	82.000
Charbons préparés pour l'éclairage électrique	624.100	573.100	1.089.000
Ocres broyés ou autrement préparés	22.482.200	2.4340.800	1 324.000
Verts de Schweinfurt et vert métis, cendres bleues ou vertes	30.700	60.900	24.000
Verts de montagne, de Brunswick et similaires	50.000	18.900	15.000
Talc pulvérisé	7.457.100	7.462.600	442.000
Couleurs fines pour tableaux	6.000	10.900	45.000
Couleurs broyées à l'huile	2.409.700	2.470.900	1.069.000
Couleurs en pâtes, préparées à l'eau, pour papiers peints	323.600	238.900	181.000
Couleurs bronze en poudre ou en paillettes, brocart ou produits assimilés au brocart	44.400	464.00	271.000
Couleurs non dénommées	313.800	404 300	235.000

EXPORTATION FRANÇAISE DES TEINTURES
ET TANNINS (COMMERCE SPÉCIAL)

Marchandises et destinations	1901. kilog.	1900. kilog.	1901. francs.
Garance en racine moulues ou en paille	19.200	19.900	9 000
Curcuma en racine	104.400	673 00	59.000
Curcuma en poudre	2.500	4.100	2.000
Quercitron	27.900	77.600	3.000
Lichens tinctoriaux	17.800	55.500	6.000
Écorces à tan, moulues ou non. Belgique	9.683.800	9.143.300	
Allemagne	19.102.400	1.9102.400	
Suisse	4.377.600	4.377.600	
Autres pays	4.117.400	4.117.400	
Totaux	37.281.200	4.0751.500	3.883.000

Importation (Suite).

Marchandises et provenances	1901. kilog.	1900. kilog.	1901. francs.
Libidibi et autres gousses tinctoriales	1.376.400	461.400	158.000
Safran. Espagne	105.800	89.500	
Safran. Autres pays	1.500	700	
Totaux	107.300	90.200	5.252.000
Autres teintures et tanins	855.900	823.400	71.000

IMPORTATION DES HUILES, GOMMES
RÉSINES ET ESPÈCES MÉDICINALES EN FRANCE
(COMMERCE SPÉCIAL)

Marchandises et provenances	1901. kilog.	1900. kilog.	1901. francs.
Huiles fixes pures — d'olive. Espagne	6.485.400	8.848.200	
Italie	5.705.800	4.692.500	
Algérie	3.767.000	6.621.200	
Tunisie	9.632.100	6.302.200	
Autres pays	3.003.400	1.159.700	
Totaux	28.593.700	27.623.800	8.541.000
de palme. Côte oc. d'Af	2.016.900	11.700	—
Poss. angl. d'Af. (Partie occid.)	9.369.400	13.397.200	
Autres pays	12.273.600	12.500.100	
Totaux	23.659.900	27.067.300	6.038.000
de coco, de touloucouna, d'illipé et de palmiste	4.789.200	824 200	1.883.000
de ricin et de pulghère	7.500	16.000	2.000
de lin	1.732.800	1.404.100	139.000
de ravison	3.800	6.200	2.000
de coton	48.226.100	54.070.400	16.612.000
de sésame	49.500	30.100	4.000
d'arachides	76.700	7.700	10.000
de colza	426.400	719.100	6.000
de moutarde	200	—	—
d'œillette	1.300	1.200	1.000
de pavot	500	—	—
de navette	19.400	26.700	13.000
autres	682.800	335.500	7.000
Huiles fixes aromatisées	1.400	1.300	11.000
Huiles volatiles et essences — de rose	300.500	443.000	2.352.000
de géranium rosat	49.000	5.600	1.868.000
toutes autres	355.500	409.200	9.870.000
Cire végétale de carnauba, de myrica et autres	487.900	559.700	397.000
Gommes pures — d'Europe	37.600	28.400	22.000
exotiques	6.586.000	5.445.200	8.947.000
Gemmes et résines brutes, colophanes, brais, poix, pains de résine et autres produits résineux indigènes	1.033.300	616.600	40.000
Goudron végétal	2.174.200	3.452.600	286.000
Huile de résine	28.500	41.700	4.000
Résines et autres produits résineux exotiques autres que de pin et de sapin — Scammonée	33.700	2.100	96.000
Autres	2.379.800	2.626.200	5.056.000
Essences de térébenthine	534.100	573.800	58.000
Baumes. Benjoin	134.000	148.900	153.000
de copahu	10.400	12.900	23.000
autres	116.200	86.500	390.000
Sucs d'espèces particulières. Camphre brut	448.900	1.006.500	990 000
Camphre raffiné	107.800	73.300	372.000
Caoutchouc et gutta-percha bruts, ou refondus en masse	7.309.600	7.396.900	50.878.000

Exportation (Suite).

Marchandises et provenances	1901. kilog.	1900. kilog.	1901. francs.
Sumac, fustot et épine vinette — Écorces, feuilles et brindilles	102.000	134.700	14.000
moulus	94.400	88.300	7.000
Noix de galle et avelanèdes entières concassées ou moulues	453.500	443.100	109.000
Libidibi et autres gousses tinctoriales	605.500	216.600	4.000
Safran	70.700	58.000	3.757.000
Autres teintures et tanins	674.600	491.400	28.000

EXPORTATION FRANÇAISE DES HUILES
GOMMES, RÉSINES, ESPÈCES MÉDICINALES
(COMMERCE SPÉCIAL)

Marchandises et destinations	1901. kilog.	1900. kilog.	1901. francs.
Huiles fixes — d'olive	18.783.000	17.002.600	4 283.000
de palme	373.400	554.600	29.000
de coco, de touloucouna d'illipé et de palmiste	6.801.900	10.618.700	2.964.000
de lin	6.221.000	3 780.000	2 288.000
de coton	5.570.400	5.610.200	752.000
de sésame	12 666.600	13.244 800	5.420.000
d'arachides	5.534.500	5.155 900	2 021.000
de colza	3.183.900	3.896.500	1 210.000
d'œillette	1.107.500	1.173.700	842.000
de ricin et de pulghère	7.937.000	5.023.200	3.966.000
de pavot	600.500	341.300	225.000
de ravison	13.000	67.300	6.000
autres	2.165.300	1.974 800	591.000
Huiles fixes aromatisées	6.200	20.200	48.000
Huiles volatiles ou essences — de rose	3.360	515 200	1.269.000
de géranium-rosat	25.100	28.800	733.000
autres	523.500	550.000	12.698.000
Cire végétale de carnauba, de myrica et autres	119.200	177.800	9.000
Gommes pures — d'Europe	102 200	104.500	67.000
exotiques — Angleterre	1,067.500	1.418.300	
Autres pays	1 918.100	2.655.500	
Totaux	2.985.600	4.073.800	3.835.000
Gemmes et résines brutes, colophanes, poix, pains de résine, et autres produits résineux indigènes	23.760.300	24.682.200	1.875.000
Goudrons	1.157.900	805.500	125.000
Huile de résine	624.800	661.300	87.000
Résines et autres produits résineux exotiques autres que de pin et de sapin — Scammonée	39.700	1.500	322.000
autres	632.800	609.400	1.089.000
Essence de térébenthine	3.685.700	3.477.600	2.371.000
Baumes — Benjoin	114.900	116.200	95.000
de copahu	7.100	4.400	10.000
autres	58.500	26.800	101.000

Importation (Suite).

Marchandises et provenances		1901. kilog.	1900. kilog.	1901. francs.
Sucs d'espèces particulières.	Glu	5.800	31.500	7.000
	Manne	51.100	37.000	138.000
	Aloès	83.500	63 500	26.000
	Opium	78.200	126.400	196.000
	Jus de réglisse	1.416.400	1.651.300	553.000
	Sarcocolle, kino et autres sucs végétaux desséchés	3.900	1.300	13.000
Racines	Guimauve et althéa	6.200	6.900	6.000
	Réglisse	3.932.300	2.937.000	1.481.000
	autres	1.494.100	1.339.300	4.794.000
Herbes, fleurs et feuilles		1.251.600	1.418.300	2.564.000
Écorces	de citron, d'orange et de leurs variétés	259.300	346.500	143.000
	de quinquina	1.228.800	1.185.900	2.205.000
	autres	38.800	17.300	35.000
Lichens autres que ceux qui sont propres à la teinture		23.600	62.300	15.000
Fruits	Baies d'airelles et de sureau	4.500	4.900	2.000
	Casse et tamarins	241.400	438.700	125.000
	autres	1.155.800	987.700	2.894.000

IMPORTATION DES MINERAIS

MÉTAUX RARES, HOUILLES, BITUMES, PÉTROLES, ETC., EN FRANCE (COMMERCE SPECIAL)

Marchandises et provenances			1901. quintaux	1900. quintaux	1901. francs.
Pyrites (sulfures de fer) .Qm.			2.064.242	1.568.254	5.367.000
Soufre	non épuré (minerai compris) .Qm.		1.083.536	1.291.469	12.461.000
	épuré, en canons »		2 967	1.804	46.000
	sublimé »		32.017	51.417	499.000
Houille crue. Quint. mét.	Angleterre »		79.579.000	86.302.723	
	Belgique »		47.904.100	48.129.859	
	Allemagne »		7.824.600	8.055.852	
	Autres pays »		2.447.900	1.148.827	
Totaux .Qm.			137.755.600	143.637.261	337.489.000
Houille carbonisée (coke)	Belgique »		6.007.000	7.239.660	
	Allemagne »		7.829.800	8.104.749	
	Autres pays »		479.300	379.462	
Totaux .Qm.			14.316.100	15.723.871	50.034.000
Graphite et plombagine »			29.594	33.926	704.000
Goudron et brai provenant de la distillation de la houille. Qm.			1.514.982	1.589.275	8.856.000
Bitumes »			298.301	404.098	1.733.000
Cire minérale ou ozokérite.	brute »		1.005	3.319	99.000
	raffinée »		3.968	5.606	515.000
Jais »			26	61	18.000
Succin »			93	60	465.000
Huiles brutes de pétrole et de schiste.	Quantit. imposées au poids	Russie »	97	94	
		États-Unis	1.589.190	2.509.414	
		Autres pays	46	118	
	Totaux		1.589.333	2.509.626	19.778.000
	Quantit. imposées au volume.	Russie. Hect.	1.003.300	601.235	
		» Qm.	837.756	502.031	
		États-Unis	1.542.500	498.841	
		» Qm.	1.234.000	399.073	
		Autres pays.	—	42	
		» Qm.	—	34	
Totaux		Hect.	2.545.800	1.100.118	24.333.000
		Qm.	2.071.756	901.138	
Huiles raffinées et essences de pétrole et schiste	Quantités imposées au poids .Qm.		1.543	374	20.000
	Quantit. imposées au volume.	Russie. Hect.	41.200	51.801	
		États-Unis	399.900	254.740	
		Autres pays.	21.600	40.947	
Totaux			462.700	347.488	5.153.000

Exportation (Suite).

Marchandises et destinations		1901. kilog.	1900. kilog.	1901. francs.
Sucs d'espèces particulières.	Camphre brut	135.300	2.133	5.000
	Camphre raffiné	32.900	19.400	68.000
	Caoutchouc et gutta-percha	4.340.300	4.538.500	25.864.000
	Glu	1.800	30.700	2.000
	Manne	8.800	16.400	5.000
	Aloès	39.000	33.000	9.000
	Opium	69.800	118.400	4.000
	Jus de réglisse	1.331.700	1.474.300	423.000
Racines	Guimauve et althæa	15.800	22.000	15.000
	Réglisse	919.200	1.013.100	260.000
	autres	1.321.200	1.319 200	4.233 000
Herbes, feuilles et fleurs		2.310.300	2.051.600	539.300
Écorces	de citron, d'oranges et leurs variétés	131.900	138.900	52.000
	de quinquina	204.500	71.200	279.000
	autres	20.200	24.700	17.000
Lichens		216.400	243.300	160.000
Fruits	Baies de sureau, de myrtille et d'airelle	42.100	19.500	15.000
	Casse et tamarin	135.800	291.600	67.000
	autres	566.700	624.500	1.295.000

EXPORTATION FRANÇAISE DES MINERAIS

MÉTAUX RARES HOUILLES, BITUMES, PÉTROLES, ETC. (COMMERCE SPÉCIAL)

Marchandises et destinations				1901. quintaux	1900. quintaux	1901. francs.
Pyrites (sulfure de fer) .Qm.				529.539	645.306	1.377.000
Soufre	non épuré, minerai compris .Qm.			303.394	253.439	3.489.000
	épuré, en canons ou autrement .Qm.			19.528	72.028	309.000
	sublimé, fleur de soufre .Qm.			82.355	101.690	1.431.000
Houille (Quint. métr.)	crue.	Belgique .Qm.		3.910.000	5.165.107	
		Italie »		156.000	174.567	
		Suisse »		2.272.300	2,494.729	
		Turquie »		400	3.044	
		Égypte »		3.000	3.000	
		Algérie »		51.900	33.735	
		Autres pays »		2,464.100	3.037.313	
		Provisions de bord.	Navires franç. »	9.733.800	10.229.006	
			Navires étrang. »	2.482.000	2.973.832	
	Totaux .Qm.			21,073.500	24.110.333	22,416.000
	carbonisée (coke) »			647.400	695.575	2.232.000
	(Cendres de) »			48.800	47.563	24.000
Graphite ou plombagine »				6.247	3.460	121.000
Goudron minéral et brai provenant de la distillation de la houille .Qm.				233.936	220.626	1.361.000
Bitumes »				344.812	324.165	2.013.000
Huiles de pétrole et de schiste	brutes (Qm.)	Provisions de bord.	Navires français.	9	7	
			Navires étrangers	1	3	
		Autres destinat.		538	607	
		Totaux		548	617	4 000
	raffinées et essences. (Hect.)	Provisions de bord.	Navires français.	800	1.192	
			Navires étrangers	400	849	
		Autres destinat.		115.500	155.596	
		Totaux		116.700	157.637	854 000

Importation (Suite).

Marchandises et provenances	1901. quintaux	1900. quintaux	1901. francs.
Huiles lourdes et résidus de pétrole. Russie. Qm	482.261	489.751	
Huiles lourdes et résidus de pétrole. Aut. pays	293.869	297.530	
Totaux	776.130	787.281	9.156.000
Paraffine	8.953	5.283	597.000
Vaseline	697	1.037	32.000
Or et platine. Minerai . . . . kilogs	24.300	3.004.400	722.000
Or et platine. battus en feuilles	2.210	209.000	640.000
Or et platine. tirés ou laminés	7.700	924.000	2.310.000
Or et platine. filé	2.200	268.000	110.000
Platine brut en masse, lingots, barres, poudres, bijoux cassés, etc.	19.070	2.698.000	5.850.000
Argent. Minerai	2.088	65.737.800	75.000
Argent. battu, tiré, laminé ou filé	28.800	3.220.000	236.000
Cendres d'orfèvres	533.700	674.300	752.000
Aluminium	12.900.000	31.400	40.000
Fer minerai . . . Qm	16.630 766	21.191.466	21.617.000
Cuivre minerai	136.767	99.629	20.074.000
Plomb minerai	157.209	205.756	3.395.000
Etain minerai	4.376	5.124	367.000
Zinc minerai	745.729	661.884	16.402.000
Nickel minerai	414.236	177.366	3.950.000
Mercure natif	2.079	2.011	1.334.000
Antimoine minerai	5.071	12.904	10.000
Manganèse minerai	947.242	1.207.912	11.334.000
Cobalt minerai	23 629	7.253	4.244.000
Minerais non dénommés	75.928	117.356	907.000

IMPORTATION DES SUCRES BRUTS

RAFFINÉS ET DES MÉLASSES

EN FRANCE (COMMERCE SPÉCIAL)

Marchandises et provenances	1901. kilog.	1900. kilog.	1901. francs.
Sucres bruts. des colonies françaises. Guadeloupe	35.775.000	27.359.000	
Sucres bruts. des colonies françaises. Martinique	38.591.000	31.867.000	
Sucres bruts. des colonies françaises. Réunion	37.090.000	33.404.000	
Sucres bruts. des colonies françaises. Mayotte	2.239.000	3.086.000	
Sucres bruts. des colonies françaises. Nossi-Bé	—	197.000	
Sucres bruts. des colonies françaises. Autres poss.	2.841.000	1.946.000	
Totaux	116.536 000	97.859.000	28.901.000
Sucres bruts. étrangers de canne. Égypte	181.000	841.000	
Sucres bruts. étrangers de canne. Indes holla.	—	197.000	
Sucres bruts. étrangers de canne. Autres pays	2.473.000	1.246.000	
Totaux	2.654.000	2.284.000	427.000
Sucres bruts. Étrangers de betterave	—	—	—
Vergeoises	95.000	1.000	—
Sucres raffinés. candis	103.000	57.000	16.000
Sucres raffinés. autres	681.000	2.650.000	7.000
Mélasses. pour la distillation. Belgique	456.000	25 210 000	
Mélasses. pour la distillation. Allemagne	—	1.2050.000	
Mélasses. pour la distillation. Autres pays	1.000	46.951.000	
Totaux	457.000	84.211.000	—
Mélasses. Autres	1.729.000	1.098.000	5.000

IMPORTATION DES ENGRAIS,

DES OS CALCINÉS A BLANC ET DU NOIR ANIMAL

EN FRANCE (COMMERCE SPÉCIAL)

Marchandises et provenances	1901. kilog.	1900. kilog.	1901. francs.
Engrais organiques. Guano. Pérou	1.800	3.562.500	
Engrais organiques. Guano. Autres pays	833.700	1.614.500	
Totaux	835.500	5.177.000	163.000
Engrais organiques. autres (non compris les superphosphates de chaux)	44.617.500	48.872.500	3.533.000

Exportation (Suite)

Marchandises et destinations	1901. quintaux	1900. quintaux	1901. francs.
Huiles lourdes. (Qm.) Provisions de bord. Navires français	21.393	22.451	
Huiles lourdes. (Qm.) Provisions de bord. Navires étrangers	2.018	1.540	
Huiles lourdes. (Qm.) Autres destination	168.558	140.500	
Totaux	191.969	164.491	358,000
Paraffine	3.423	2.503	107.000
Vaseline	331	508	16.000
Or et platine. battus en feuilles. kilogs	895	697	2.800.000
Or et platine. tirée ou laminés . »	977	187	2.931.000
Or et platine. filés . »	17	18	8.000
Platine brut, en masse, lingots, etc. . . kilogs	377	404	1.027.000
Argent battu, tiré, laminé ou filé . . kilogs	17.440	15.513	1.692.000
Cendres d'orfèvre	3.220	2.615	329.000
Aluminium . . . Qm	3.082	3.468	1.073.000
Fer minerai	2.592.269	3.719.424	2.330.000
Cuivre minerai	163.591	93.936	24.098.000
Plomb min. toute sorte	36.908	31.828	768.000
Étain minerai	2.812	2.907	223.000
Zinc minerai	430.748	546.734	9.472.000
Nickel minerai	27.626	1.729	84.000
Mercure natif	188	490	55.000
Antimoine minerai	9.320	12.783	97.000
Manganèse minerai	56.477	83.929	635.000
Cobalt minerai	2.980	1.857	441.000
Minerai non dénommés	685	574	4.000

EXPORTATION FRANÇAISE DES SUCRES

BRUTS ET RAFFINÉS (COMMERCE SPÉCIAL)

Marchandises et destinations	1901. kilog.	1900. kileg.	1901. francs.
Sucres bruts. des colonies françaises	46.917.000	42.821.000	12.137.000
Sucres bruts. de l'étranger	1.850.000	1.204.000	—
Sucres bruts. indigènes. Angleterre	340.482.000	330.306.000	
Sucres bruts. indigènes. Autres pays	89.765.000	32.390.000	
Totaux	430.247.000	362.696.000	116.167.000
Sucres raffinés. candi	288.000	342 000	92.000
Sucres raffinés. en pains ou agglomérés. Angleterre	72.289.000	78.574.000	
Sucres raffinés. en pains ou agglomérés. Belgique	144.000	128.000	
Sucres raffinés. en pains ou agglomérés. Italie	101.000	161.000	
Sucres raffinés. en pains ou agglomérés. Suisse	17.674.000	16.646.000	
Sucres raffinés. en pains ou agglomérés. Turquie	8.376.000	11.669.000	
Sucres raffinés. en pains ou agglomérés. Égypte	5.000	8.000	
Sucres raffinés. en pains ou agglomérés. Maroc	21.153.000	14.729.000	
Sucres raffinés. en pains ou agglomérés. Autres pays d'Asie	4.116.000	4.047.000	
Sucres raffinés. en pains ou agglomérés. Uruguay	2 014.000	177.000	
Sucres raffinés. en pains ou agglomérés. Rép. Argent	1.686.000	2.853.000	
Sucres raffinés. en pains ou agglomérés. Chili	43.000	39.000	
Sucres raffinés. en pains ou agglomérés. Zone franche	5.126.000	4.736.000	
Sucres raffinés. en pains ou agglomérés. Algérie	15.462.000	16.007.000	
Sucres raffinés. en pains ou agglomérés. Tunisie	5.792.000	4.767.000	
Sucres raffinés. en pains ou agglomérés. Autres pays	8.409.000	11.023.000	
Totaux	162.390.000	165.564.000	50.135.000
Sucres raffinés. raffiné, autre	20.003.000	15.065.000	5.801.000
Sucres raffinés. vergeoises	9.364.000	9.195.000	2.681.000

EXPORTATION FRANÇAISE DES ENGRAIS,

DES TOURTEAUX, DES OS CALCINÉS A BLANC ET DU NOIR ANIMAL (COMMERCE SPÉCIAL)

Marchandises et destinations	1901. kilog.	1900. kilog.	1901. francs.
Engrais. organiques. Guano	920.600	1.346.000	180.000
Engrais. organiques. Superphosphates et produits similaires (*V. Produits chimiques.*)			
Engrais. organiques. Autres, y compris les résidus de noir animal	24.277.900	23.382.500	1.905.000

Importation (Suite)

Marchandises et provenances —	1901. kilog.	1900. kilog.	1901. francs.
Os calcinés à blanc	4.232.400	5.641.900	508.000
Noir d'os (noir animal)	1.580.900	1.725.800	340.000
Oreillons	7.735.800	9.173.900	1.159.000
Produits et dépouilles d'animaux non dénommés	6.635.600	6.435.100	528.900

IMPORTATION DES SUBSTANCES

PROPRES A LA MÉDECINE ET A LA PARFUMERIE EN FRANCE (COMMERCE SPÉCIAL)

Marchandises et provenances —	1901. kilog.	1900. kilog.	1901. francs.
Éponges brutes	589.200	719.600	6.152.000
Éponges préparées	16.300	13.500	616.000
Musc (pur, vésicules pleines ou vides et queues de rats musqués)	65.900	1.093	873.000
Cantharides desséchées, civette, castoréum et ambre gris	179.000	19.900	484.000
Autres substances	117.600	91.800	282.000

Exportation (Suite)

Marchandises et destinations —	1901. kilog.	1900. kilog.	1901. francs.
Os calcinés à blanc	92.100	2.60.000	11.000
Noir d'os (noir animal)	910.500	723.000	197.000
Oreillons	2.007.300	2.472.500	300.000
Autres produits et dépouilles d'animaux	473.800	444.300	376.000

EXPORTATION FRANÇAISE DES SUBSTANCES

PROPRES A LA MÉDECINE ET A LA PARFUMERIE (COMMERCE SPÉCIAL)

Marchandises et destinations —	1901. kilog.	1900. kilog.	1901. francs.
Éponges brutes	319.900	418.800	884.000
Éponges préparées	21.500	30.000	1.208.000
Musc	18.700	9.200	47.000
Cantharides desséchées, civette, castoréum, ambre gris	2.300	1.900	50.000
Autres substances	969.00	146.200	232.000

CONSOMMATION DU THÉ ET DU CAFÉ DANS LE MONDE

(*Journal of the Society of Arts.*)

Il a été consommé, pendant l'année 1900, près d'un demi-milliard de livres de thé dans les pays autres que les pays de production. Le Royaume-Uni est le plus grand consommateur du monde : il a pris pour son usage pendant l'année 1900, en chiffres ronds, 250 millions de livres de thé contre 116 millions et demi importés en Russie, 83 300 000 dans les Etats-Unis, 7 millions et demi dans les Pays-Bas, environ 6 millions et demi en Allemagne et près de 2 millions et demi en France. La comparaison entre la consommation de thé de l'année dernière et celle des années antérieures montre que le thé devient plus populaire comme boisson dans les pays d'Europe, mais il ne fait guère que se défendre aux Etats-Unis où le café est la boisson favorite.

Les cinq pays d'Europe — Etats-Unis, Russie, Pays-Bas, Allemagne et France — ont pris pour leur consommations 274 millions de livres de thé en 1890 et en 1900, 383 millions de livres soit un accroissement de 40 %.

Pendant cette période la consommation de thé aux Etats-Uni n'a pas notablement augmenté : selon un récent rapport des Etats-Unis le chiffre de consommation de 83 millions de livres est en effet le même au commencement comme à la fin de la période dont nous nous occupons.

On peut se rendre compte de la popularité relative du thé et du café aux Etats-Unis et dans le Royaume-Uni d'après la consommation *per capita* de ces produits dans les deux pays. Pendant l'année 1900, la consommation *per capita* aux Etats-Unis a été de 9,8 liv. de café et 1,1 liv. de thé ; dans le Royaume-Uni 6 livres de thé et 0,71 liv. de café. Les importations de thé aux Etats-Unis sont restées presque stationnaires depuis 1890, elles ont été cette année là de 83 494 956 livres contre 83 303 177 livres en 1900 ; on estime qu'elles s'élèveront environ à 90 millions pour l'année fiscale 1901.

Dans le Royaume-Uni les importations de thé pour la consommation ont passé de 194 millions de livres en 1890 à 250 millions de livres en 1900. Aux Etats-Unis les importations de café se sont élevées de 490 millions de livres en 1890 à 749 millions de livres en 1900 ; tandis que dans le Royaume-Uni on a importé 28 millions de livres pour la consommation en 1890 et 29 millions en 1900, soit un accroissement presque imperceptible.

Le tableau suivant indique les exportations de thé des quatre principaux pays de production en 1898, 1899 et 1900 :

Pays	1898 millions de Livres	1899 millions de Livres	1900 millions de Livres
Chine	205	217	184
Inde (1)	157	175	189
Ceylan (1)	119	138	149
Japon	41	46	43

Le tableau suivant indique la consommation respective de thé et de café pendant l'année 1900 dans chacun des pays cités :

Pays	Thé millions de Livres	Café millions de Livres
Royaume-Uni	250	29
Russie	117	18
Etats-Unis	83	749
Pays-Bas	8	86
Allemagne	7	352
France	2	180

La consommation respective du thé dans le Royaume-uni et aux Etats-Unis est indiquée dans le tableau suivant où sont comparées les importations pour la consommation du Royaume-Uni et de celles des Etats-Unis dans les dix années allant de 1890 à 1900, ces deux années comprises :

(1) Année terminée le 31 mars.

Importation de thé pour la consommation

Années	Royaume-Uni millions de Livres	Etats-Unis millions de Livres
1890	194	83
1891	202	82
1892	207	90
1893	208	88
1894	214	92
1895	222	96
1896	228	93
1897	231	113
1898	235	68
1899	242	73
1900	250	83

Il est intéressant de remarquer, au sujet du développement du commerce du thé aux Etats-Unis, l'accroissement progressif des importations de l'Inde et de Ceylan dans ce pays. L'exportation de thé de l'Inde aux Etats-Unis se s'est élevée de 228 000 livres en 1895 à 1 414 000 livres en 1899 et celles de Ceylan, de 183 000 livres en 1895 à 2 060 000 livres en 1899.

L'INDIGO DANS L'INDE

(*Chem. and Druggist.*, septembre 1901.)

On estime à 80 200 acres la surface de terrain plantée cette année; elle était de 115 700 acres en 1900.

La diminution a été constatée dans les rapports de tous les districts, et est attribuée à la baisse des prix et à la fermeture de certaines factories d'indigo, qui en a été la conséquence l'année dernière.

Le manque d'eau dans les canaux d'inondation à Mooltan, Dera Ghazi, Khan et Muzaffargarh, est la principale cause de cette diminution.

LA PRODUCTION DU SUCRE EN ALLEMAGNE PENDANT LA CAMPAGNE 1900-1901

(*Board of Trade J.*, août 1901.)

Dans son numéro du 13 août, le *Reichs Anzeiger* publie les statistiques de la production du sucre en Allemagne pendant le mois de juillet dernier et la campagne de 1900-1901.

En juillet dernier, les usines et les raffineries allemandes ont produit 3 847 tonnes métriques de sucre brut, et 91096 tonnes métriques de sucre raffiné.

Pendant la campagne 1900-1901, la production a été de 1 739 303 tonnes métriques de sucre brut et 1 289 999 tonnes métriques de sucre raffiné, soit un total de sucre cristallisé correspondant à une quantité de sucre brut égale à 1 974 786 tonnes métriques, contre 1 573 008 tonnes de sucre brut et 1 215 204 tonnes de sucre raffiné pendant la campagne 1899-1900, soit 1 791 252 tonnes métriques de sucre cristallisé évalué comme sucre brut.

L'INDUSTRIE DU SUCRE EN BOHÊME

(*Foreign Offic. Annual Series*, n° 2688.)

On observe ici, avec la plus grande attention, les effets de l'impôt sur les sucres, établi par le Royaume Uni. La *Bohemian Sugar Industrial Society* exprime l'opinion que la taxe aura des avantages indiscutables pour les raffineurs anglais et que l'impôt sur le sucre brut, pour favoriser la culture de la betterave à sucre dans le Royaume Uni et créer une industrie sucrière dans les Iles Britanniques, portera ainsi un coup sérieux au commerce d'exportation de la Bohême.

La plupart des grandes raffineries sont pourvues d'un matériel spécial pour le sucre cristallisé expressément en vue du marché anglais.

Le contrat actuel entre les raffineurs et les producteurs de sucre brut expire l'année prochaine, et ces derniers désirent que les raffineurs leur garantissent un prix minimum de 32 kr. au lieu de 30 kr. par 100 kilogrammes, prix actuel lorsqu'on renouvellera le contrat.

La durée du « trust » était de cinq ans.

Le sucre brut, produit en Bohème de 1899 à 1900, a été de 556 338 tonnes ; le sucre raffiné, 426 416 tonnes ; soit 50,3 % de la production totale de l'Autriche-Hongrie.

L'exportation a été de 76 746 tonnes pour le sucre brut, et de 292 028 tonnes pour le sucre raffiné, soit 56,7 % du total exporté par cet empire.

BIBLIOGRAPHIE

Revue des médicaments nouveaux et de quelques médications nouvelles, par C. Crinon, pharmacien de 1re classe. Ex-interne lauréat des Hôpitaux de Paris, Directeur du *Répertoire de Pharmacie* et des *Annales de Chimie analytique*, 9e édition, chez M. Rueff, éditeur, 106, boulevard Saint-Germain, Paris. Prix : 4 francs.

Dans la neuvième édition qu'il publie aujourd'hui, M. Crinon a introduit les médicaments nouveaux ayant fait leur apparition dans le courant de l'année qui vient de s'écouler ; parmi ces médicaments, les plus importants sont : l'*Acétopyrine*, l'*Agurine*, le *Camphorate de gaïacol*, le *Camphorate de pyramidon*, les *Glycéro-arséniates de chaux et de fer*, l'*Hermophényl*, l'*Hontine*, l'*Iodipine*, la *Lécithine*, le *Purgatol*, le *Myosérum*, le *Tétranitrol* et les *Vasoliments*.

Continuant de se conformer au système qu'il a adopté dans le principe, M. Crinon a consacré peu de place aux substances encore peu étudiées et ne paraissant pas destinées à un véritable avenir thérapeutique, et les développements dans lesquels il est entré ont été, en général, proportionnés à l'importance réelle ou présumée des médicaments.

Le plan de l'ouvrage est resté le même : on y trouve indiqués sommairement et successivement, pour chaque substance, le mode de préparation, les propriétés physiques et chimiques, les caractères distinctifs, l'action physiologique, l'action thérapeutique, les formes pharmaceutiques qui se prêtent le mieux à son administration, et enfin, les doses auxquelles elle peut être prescrite.

Les premières éditions de la *Revue des médicaments nouveaux* de M. Crinon ont reçu, des médecins et des pharmaciens, un accueil qui permet d'augurer le même succès pour celle qui vient de paraître.

PETITES NOUVELLES

Exposition internationale de Lille en 1902

Une Exposition internationale, placée sous le patronage de la Municipalité, aura lieu à Lille, du 1er mai au 15 septembre 1902. Elle pourra être prorogée et sera tenue sur le Champ-de-Mars.

Sont admis : tous les produits du Commerce, de l'Industrie, de l'Agriculture et des Beaux-Arts. Les exposants seront divisés en deux catégories : 1° Les fabricants ou producteurs ; 2° Les industriels exposant des produits non fabriqués par eux.

La classification générale comprend 18 groupes et en particulier :

Groupe V. — Electricité

Production et utilisation mécanique de l'électricité. — Piles et accumulateurs. — Electrochimie. — Eclairage électrique. — Télégraphie et Téléphonie. — Applications diverses de l'électricité.

Groupe XI. — Mines, Métallurgie

Matériel et procédés de l'exploitation des mines, minières et carrières. — Minerais, combustibles, soufre, pyrites, etc. — Grosse et petite métallurgie, fer, fonte, acier, cuivre, bronze, nickel, plomb, étain, zinc, etc. — Ferronnerie, quincaillerie.

Groupe XIII. — Fils, Tissus, Vêtements

Matériel et produits de la filature et de la corderie. — Métiers pour la fabrication des tissus. — Matériel

du blanchiment, de la teinture, de l'impression et de l'apprêt des matières textiles. — Procédés de la couture et de la fabrication de l'habillement. — Machines à coudre, à broder, etc. — Fils et tissus de coton, couvertures. — Fils et tissus de lin, de chanvre, etc. — Fils et tissus de laine. — Soie et tissus de soie, velours, rubans, etc., etc., etc.

Groupe XIV

Industrie chimique

Matériel et procédés des arts chimiques. — Produits chimiques, pharmaceutiques et vétérinaires. — Fabrication du papier, papiers de luxe et ordinaires. — Cuirs et peaux. — Parfumerie, essences, savons, fards, dentifrices.

Groupe XVIII

Alcool dénaturé et matériel des industries agicoles

Applications diverses de l'alcool à l'industrie : Lumière, force, chauffage.

D'accord avec le Comité Technique, il est décidé que les Maisons ayant exposé *hors concours* ou ayant obtenu un Grand Prix aux Expositions Universelles de Paris, pourront exposer *hors concours* si elles le désirent.

S'adresser à l'administrateur délégué de l'Exposition internationale à Lille.

Le Propriétaire-Gérant : Dr G. Quesneville.

Saint-Amand (Cher). — Imp. Bussière.

(*Mercure Scientifique*, p. 107)

Saint-Amand (Cher). — Imprimerie Littéraire et Scientifique, Bussière

MAI 1902

LE MERCURE SCIENTIFIQUE

MÉMORIAL DE CHIMIE INDUSTRIELLE, DE PHARMACIE ET D'HYGIÈNE

(COMPLÉMENT DU *MONITEUR SCIENTIFIQUE*)

Prix du numéro : 50 c. — Pour un an, France : 5 fr. — Etranger : 6 fr.

Direction et Administration : 12, rue de Buci, Paris.

SOMMAINE
DU
NUMÉRO D'AVRIL 1902
DE LA

MÉDECINE SCIENTIFIQUE

Prix : Pour un an, France, 6 fr. — Etranger, 7 fr.
Pour les abonnés du *Moniteur Scientifique*, 5 fr.

DIRECTEUR :
G. QUESNEVILLE
DOCTEUR ÈS SCIENCES, DOCTEUR EN MÉDECINE
Professeur agrégé à l'Ecole de pharmacie

SOMMAIRE
DU
NUMÉRO DE MAI 1902
DU

MERCURE SCIENTIFIQUE

L'INDUSTRIE CHIMIQUE EN SUISSE

PENDANT L'ANNÉE 1900

Par **M. F. Reverdin**

(*Die Chemische Industrie*, 1902, p. 45.)

Le rapport annuel sur le commerce et l'industrie de la Suisse pendant l'année 1900, publié par les soins du Comité de l'Association industrielle et commerciale suisse, nous apporte, sur la marche de l'industrie chimique en Suisse, les renseignements suivants que nous nous proposons de résumer et de comparer, comme d'habitude, à ceux qui nous avaient été fournis l'an dernier.

Grande industrie. — Le prix du *soufre*, par suite de la prolongation pour cinq années du syndicat anglo-sicilien, est resté élevé et il est peu probable qu'il subisse une baisse ; l'importation du soufre en Suisse a été de 15 272 quintaux métriques en recul de 3 000 quintaux métriques sur l'année précédente.

La consommation des *acides minéraux* (H^2SO^4, HCl,$HAzO^3$) a augmenté et les prix se sont élevés par suite de la hausse des charbons et de la main-d'œuvre. La baisse que l'on espérait l'année dernière sur le prix de l'acide sulfurique, par suite des nouveaux procédés de fabrication, ne s'est pas réalisée, les deux principaux fabricants de cet article s'étant entendus pour maintenir les prix. L'importation de l'acide sulfurique en Suisse a augmenté de 4 000 quintaux métriques environ et l'on sait, d'autre part, qu'il existe en Suisse une fabrique d'acide sulfurique qui satisfait à une partie de la consommation.

Le prix de la *soude calcinée*, dont l'importation a augmenté de plus de 12 000 quintaux métriques, est réglé par le syndicat allemand qui possède maintenant le monopole de cet article et en a relevé le prix.

Le prix de la *soude caustique* a atteint 30 francs les 100 kilogrammes. Quoique l'on fabrique en Suisse une certaine quantité de lessive de soude par le procédé électrolytique, cela n'a pas eu d'influence sur le prix de la soude caustique, car la production ne peut pas encore suffire à la consommation et le prix de la lessive a été maintenu peu au-dessous de celui qui avait été fixé par le syndicat. Il résulte des chiffres comparatifs d'importation en 1899 et 1900, que la consommation de la soude a fortement augmenté, puisque malgré la production indigène de la soude électrolytique, l'importation de la soude est en 1900 en avance de 2 521 quintaux métriques sur 1899.

Le rapporteur ajoute, à propos de la *soude caustique solide*, que cet article ne paraît pas encore être fabriqué en Suisse ; il en a été cependant fabriqué une petite quantité par une société de la Suisse française.

(1) Voir *Chemische Industrie*, 1900, 483.
(2) *Berichte über Handel und Industrie der Schweiz im Jahre*, 1900 ; *Buchdrückerei Berichthaus (vormals Ulrich et Cº)*, Zurich, 1901.

Quant au *chlorure de chaux*, dont le prix est resté très bas, son importation a encore un peu augmenté, malgré la fabrication indigène, par le procédé électrolytique. L'exportation, qui était de 3 772 quintaux métriques en 1899, a atteint 12 753 quintaux métriques en 1900.

L'industrie du *carbure de calcium* a subi, pendant l'année écoulée, une crise ; la production ayant augmenté d'une manière beaucoup plus rapide que la consommation, il en est résulté l'accumulation de stocks, qui a amené une baisse considérable du prix de vente. Les fabricants ont formé un syndicat pour régler la production et la fabrication a été interrompue complètement dans un certain nombre d'usines ; on peut espérer que, grâce à ces sages mesures, la situation s'améliorera plus rapidement peut-être que ne semble le supposer le rapporteur. L'exportation du carbure de calcium a atteint, pendant l'année 1900, 44 157 quintaux métriques pour une valeur de 1 548 000 francs (Allemagne, 27 654 quintaux métriques ; France, 14 275 quintaux métriques ; autres pays, 2 228 quintaux métriques), tandis qu'en 1899 elle avait été de 42 056 quintaux métriques pour une valeur de 1 595 000 francs ; l'augmentation porte sur les exportations en France.

La fabrication du *chlorate de potasse*, l'une des industries électrolytiques bien assises en Suisse, a donné lieu à un commerce plus actif que l'année précédente, l'exportation de cet article, qui avait été en 1899 de 8 700 quintaux métriques, pour une valeur de 695 000 francs, s'est élevée en 1900 à 14 202 quintaux métriques (Japon, 8 810 quintaux métriques ; autres pays, 5 392 quintaux métriques), pour une valeur de 1 126 000 francs.

C'est l'exportation au Japon qui augmente ce chiffre tout spécialement.

L'importation en Suisse des autres produits chimiques tels que les sulfates de fer, de cuivre et de zinc, l'acide arsénieux, le chlorure de calcium, le sel de Glauber, le prussiate jaune de potasse, etc., est en augmentation sur l'année précédente.

Parmi les exportations, notons que la Suisse exporte une certaine quantité de sels d'étain ; en 1899, elle en avait exporté 1 507 quintaux métriques, pour une valeur de 174 000 francs ; en 1900, elle en a exporté 1 674 quintaux métriques, pour une valeur de 222 000 francs ; sur cette quantité, 1 162 quintaux métriques ont été introduits en Allemagne.

Le tableau (p. 68), dans lequel nous avons relevé comparativement les importations en 1899 et en 1900, permet de se rendre compte pour les diverses rubriques de l'importance de ces augmentations.

Matières colorantes artificielles. — L'année 1900 est caractérisée par une diminution des exportations. Tandis que l'exportation avait atteint en 1899 33 198 quintaux métriques, pour une valeur de 16 437 000 fr. elle est descendue en 1900 à 31 158 quintaux métriques, pour une valeur de 15 343 000. La valeur est en diminution de 7 % et le chiffre d'exportation aux Etats-Unis a baissé de 10 %.

	Provenance	Importation en 1899		Importation en 1900	
		Quintaux métriques	Valeur en fr. 1 000	Quintaux métriques	Valeur en fr. 1 000
Potasse et soude caustiques (solides)	France	18 596	502	16 213	486
	Allemagne	6 494	175	11 046	331
	Autres pays	362	10	714	22
		25 452	687	27 973	839
Chlorure de chaux	Allemagne	12 964	181	11 888	166
	Autres pays	—	—	1 587	26
		—	—	13 475	192
Acide chlorhydrique	Allemagne	61 286	368	61 506	369
	Autres pays	2 858	17	2 704	16
		64 144	385	64 210	385
Acide sulfurique	Allemagne	50 585	367	54 232	393
	Autres pays	10 860	78	11 017	80
		61 445	445	65 249	473
Soude calcinée	Allemagne	85 834	901	99 254	1 141
	Autres pays	1 296	14	603	7
		87 130	915	99 857	1 148
Sulfates de fer, de cuivre et de zinc	Etats Unis	—	—	4 238	267
	Angleterre	2 730	177	2 454	160
	Allemagne	4 686	164	5 600	190
	Autres pays	5 674	294	4 525	212
		13 090	635	16 817	829
Acide arsénieux, etc., chlorure de calcium, etc, sel amer, sel de Glauber, etc.	Allemagne	28 798	432	32 449	324
	Italie	11 355	170	12 674	127
	France	11 205	168	10 072	101
	Autres pays	2 920	44	1 741	22
		54 278	814	56 936	574
Acide arsénique, oxyde de plomb, borax, sels de soude, etc.	Allemagne	16 207	972	15 541	901
	Belgique	—	—	3 855	224
	Autres pays	8 643	519	5 092	295
		24 850	1 491	24 488	1 420
Ferrocyanure de potassium, bichromate	Allemagne	1 256	166	1 125	167
	Autriche-Hongrie	—	—	726	107
	Autres pays	803	106	338	50
		2 059	272	2 189	324
Chlorhydrate d'ammoniaque, alcali volatil	Allemagne	5 030	212	6 752	290
	Autres pays	42	2	316	15
		5 072	214	7 068	305
Brome et Bromure, iode, magnésie	Allemagne	1 144	572	1 199	276
	Angleterre	477	234	408	151
	Autres pays	72	36	100	23
		1 693	842	1 707	450
Alumine, acétate et sulfate	Allemagne	—	—	18 332	238
	Autres pays	—	—	340	5
				18 672	243

Le tableau suivant donne la répartition de l'exportation dans les différents pays.

La continuation de la guerre sud-africaine et de l'Asie orientale a influencé d'une manière défavorable le commerce des matières colorantes; les prix élevés en teinture et en impression, la crise de l'industrie de la laine et du coton sont aussi pour beaucoup dans la diminution des affaires. Les transactions avec l'Angleterre ont été spécialement atténuées par suite de la guerre et des prix élevés des charbons, du fer, du coton et des transports. D'autre part, les trusts que les teinturiers et imprimeurs ont voulu former en Angleterre n'ont pas réussi, les consommateurs ont passé une partie de leurs commandes à l'étranger et les fabriques d'impression italiennes, françaises et allemandes ont dû beaucoup travailler pour l'Angleterre.

Dans les Indes, les affaires se sont relevées par suite de la diminution de la peste et de la réalisation de brillantes récoltes, tandis qu'au Japon elles ont été plus difficiles; mais on attend pour ce pays, ainsi que pour la Chine, une reprise importante.

Quant aux matières premières, le prix en a augmenté de manière à rendre les affaires très difficiles; l'aniline qui était cotée 1 franc le kilogramme au commencement de l'année est montée à 1 fr. 25 à la

fin, le benzène a été rare en été et en automne et tous les autres produits ont monté de prix comparativement à l'année précédente.

Pays d'exportation	1899		1900	
	Quintaux métriques	Valeur en fr. 1 000	Quintaux métriques	Valeur en fr. 1 000
Etats-Unis d'Amérique	9 877	4 068	8 597	3 675
Allemagne	4 865	2 650	5 146	2 748
Angleterre	4 731	2 342	4 147	2 041
Italie	2 027	1 130	2 189	1 087
Indes britanniques	2 755	912	3 129	988
Autriche Hongrie	1 688	964	1 514	889
Russie	1 113	925	965	843
France	1 125	899	991	725
Japon	1 307	607	1 463	691
Espagne	1 008	601	798	469
Belgique	809	402	720	433
Autres pays	1 893	937	1 499	754
	33 198	16 437	31 158	15 343

Il a été introduit en Suisse, en 1900, 7 266 quintaux métriques d'aniline pour une valeur de 799 000 fr. et 2584 quintaux métriques, pour une valeur de 1 098 000 francs, de dérivés de l'aniline pour la fabrication des matières colorantes ; la quantité presque totale de ces produits, qui avait été en 1899 de 11 357 quintaux métriques pour une valeur de 2 012 000 francs, a été fournie comme de coutume par l'Allemagne. L'anthracène, la benzine, le benzène, l'acide phénique, la naphtaline, etc., ont atteint en 1900 un chiffre d'importation de 49 567 q. m. pour une valeur de 2 357 000 francs contre 41 385 quintaux métriques et 2 483 000 francs en 1899. Sur ces chiffres, 28 096 quintaux métriques en 1900, sont de provenance de l'Autriche-Hongrie.

Enfin, parmi les matières colorantes artificielles importées en Suisse, l'*alizarine artificielle* a été introduite par l'Allemagne, dans les mêmes proportions que dans l'année précédente : soit 2 689 quintaux métriques pour une valeur de 484 000 francs contre 2 731 quintaux métriques pour une valeur de 464 000 francs en 1899.

L'Allemagne a encore introduit en Suisse, en 1900, pour 1 334 000 francs d'autres matières colorantes artificielles, en léger recul comme valeur sur le chiffre de 1899, 1 454 000 francs.

Au point de vue technique le rapporteur cite, parmi les questions qui ont le plus attiré l'attention des fabricants, le groupe des matières colorantes au soufre et l'indigo. Il cite parmi les nouveautés introduites par l'industrie bâloise, le *noir éclipse* et le *noir pyrogène*, ainsi qu'une *nouvelle synthèse de l'indigo*, étudiée par une maison bâloise, mais qui n'a pas encore été appliquée industriellement.

Extraits de bois. — Les matières colorantes végétales continuent à perdre du terrain devant la concurrence des colorants artificiels ; le campêche, par exemple, est de plus en plus abandonné pour la teinture de la laine et du coton, tandis qu'il est encore employé dans la teinture de la soie. Il en est de même du bois jaune et du bois du Brésil qui ne résistent que pour certaines spécialités. La graine de Perse, en revanche, reste un article important pour l'impression sur calicot.

Le tanin, l'acide gallique et le sumac sont des articles d'un intérêt actuel, qui sont travaillés à Bâle et y trouvent des débouchés.

En ce qui concerne le sumac, le syndicat sicilien est demeuré actif, et il a atteint d'une manière satisfaisante le but qu'il se proposait de ne livrer que des marchandises contrôlées et garanties, et de réprimer les fraudes.

L'importation des extraits de matières colorantes en Suisse a légèrement augmenté sur l'année précédente, elle a été de 2 597 quintaux métriques pour une valeur de 260 000 francs contre 2 332 q. m. pour une valeur de 230 000 francs en 1899, tandis que l'exportation a diminué de 15 % environ, de 5 343 quintaux métriques et 424 000 francs qu'elle était en 1899, elle est descendue en 1900 à 4 988 q. m. et 360 000 francs. L'importation des bois de teinture en bûches a été de 11 047 quintaux métriques pour une valeur de 248 000 francs et la presque totalité provient du Mexique.

Produits pharmaceutiques. — Les guerres sud-africaine et de la Chine ont plutôt favorisé cette industrie, les antiseptiques, antypyrétiques et anesthésiques ont été très recherchés. Les exigences des nouvelles pharmacopées sur la pureté et l'essai des produits pharmaceutiques en ont rendu le commerce plus difficile ; à ce point de vue l'introduction de ces produits au Japon, en particulier, a été gênée par le fait qu'il existe un laboratoire de l'Etat pour contrôler les produits et qu'il faut qu'ils soient revêtus du timbre officiel pour pouvoir être employés dans la médication humaine.

Les prix se sont maintenus plutôt bas, en particulier pour l'antipyrine ; le prix de la phénacétine a été relevé pour quelque temps par suite d'une convention ; la consommation de l'acétanilide a diminué sans doute par suite du bas prix de l'antipyrine. Le Rapporteur cite comme nouveaux remèdes d'origine bâloise, l'*astérol*, préparé dans le but de remplacer le sublimé, la *kryofine*, un antipyrétique et le *thiocol*, un antiphtisique.

Laques et vernis. — L'industrie des laques et vernis a souffert de l'élévation et de la variation du prix des principales matières premières. L'huile de lin, par suite d'une mauvaise récolte, a atteint un prix que l'on n'avait jamais vu, l'essence de térébenthine, par suite d'un syndicat, a augmenté de 100 %, tandis que les bonnes qualités de copal deviennent de plus en plus rares et de plus en plus recherchées.

Les matières fabriquées n'ont pas pu suivre cette hausse, puis la crise de la construction sur plusieurs places principales a encore eu une influence fâcheuse, en sorte que d'une manière générale l'année a été mauvaise pour l'industrie en question.

Savons. — Dans cette industrie les matières premières ont aussi renchéri ; le prix du suif, en parti-

culier, a atteint au printemps un maximum où il s'est maintenu avec de petites variations ; la fermeté du marché du suif a influencé aussi la stabilité des autres corps gras ; cependant l'huile de coton et l'huile de lin ont encore renchéri.

Il n'a pas été possible aux fabricants de savon de relever leurs prix proportionnellement à la hausse des matières premières, aussi deux d'entre eux ont-ils été obligés de suspendre leur exploitation. Vers la fin de l'année les fabricants se sont réunis pour établir un prix de vente minimum.

L'importation des savons en Suisse a continué à baisser, ce que le rapporteur attribue à la marche générale des affaires ; il faut croire cependant que cette diminution qui se manifeste dans l'importation, provient aussi de ce que l'on fabrique, en Suisse, le savon dit de Marseille en qualité irréprochable et pouvant soutenir la concurrence avec le savon fabriqué à Marseille même.

L'importation en savons ordinaires a été, en 1900, de 15 787 quintaux métriques et 790 000 francs contre 17 752 et 799 000 francs en 1899 ; celle des savons parfumés, de 896 quintaux métriques et 269 000 francs contre 940 quintaux métriques et 282 000 francs en 1899. Pour les savons ordinaires c'est la France qui introduit en Suisse la plus grande quantité : 13 190 quintaux métriques, tandis que l'Allemagne lui fournit le plus de savons parfumés : 550 quintaux métriques.

Il a été importé en Suisse, en 1900, 12930 quintaux métriques de suif pour une valeur de 840 000 fr., cette quantité se répartit comme suit : France, 7 115 quintaux métriques ; Australie, 3 230 ; autres pays, 2 585.

Chimie agricole. — L'importation du guano, phosphorites, phosphates, poudre d'os, engrais artificiels de toute nature, a légèrement diminué ; de 685 243 quintaux métriques pour une valeur de 5 490 000 francs qu'elle avait été en 1899, elle est tombée en 1900 à 630 968 quintaux métriques pour une valeur de 5 159 000 francs. Cette quantité se répartit comme suit : Allemagne, 466 495 quintaux métriques ; France, 82 936 ; Chili, Pérou, 22 634 ; autres pays, 58 903. L'importation de provenance du Chili et du Pérou a seule augmenté ; la diminution porte sur les autres pays. L'importation des engrais naturels a, au contraire, augmenté ; de 83 768 quintaux métriques pour 178 000 francs qu'elle était en 1899, elle a atteint, en 1900, 108 483 quintaux métriques pour une valeur de 217 000 ; l'exportation de ces engrais atteint à peu près les mêmes chiffres que l'importation.

ACÉTYLÈNE

La *Convention internationale des Acétylénistes*, qui s'est tenue les 21 et 22 octobre 1901, à Paris, en l'hôtel de la Société des ingénieurs civils, après examen des questions portées à son ordre du jour, rappelle d'une manière générale les vœux émis par le IIIe Congrès international de l'acétylène et les renouvelle intégralement.

Voici le texte de ces vœux :

« 1° Vœu relatif aux questions de transports de carbure de calcium. »

Le Congrès, considérant que le transport du carbure de calcium n'est pas plus dangereux que le transport d'une marchandise ordinaire, pourvu que cette matière soit contenue dans des récipients satisfaisant à des conditions de sécurité qui seront, au besoin, fixées, émet le vœu :

« Que des mesures soient prises pour l'amélioration des conditions de transport du carbure de calcium par voie de terre et par voie fluviale.

2° Vœu relatif à la suppression du classement pour les installations d'appareils à gaz acétylène, et à la création d'une association des propriétaires d'appareils, analogue à celle qui existe pour les propriétaires d'appareils à vapeur. »

a) En ce qui concerne les installations d'éclairage par l'acétylène ou celles des dépôts de carbure, il y a lieu de demander aux Pouvoirs Publics la suppression du classement, sauf à remplacer les formalités actuelles par une déclaration à faire dans des conditions déterminées.

b) En ce qui concerne les dépôts de carbure ou les usines centrales de production d'acétylène, la déclaration sera accompagnée soit d'un certificat d'une Compagnie d'assurances, s'engageant à assurer le dépôt ou l'usine contre tout accident et contre le recours du voisin, soit d'un certificat de bonne installation émanant d'une association reconnue par l'Etat, qui pourrait prendre la forme d'une société d'assurances mutuelles entre acétylénistes, ou celle d'une association technique telle qu'elle est définie dans le vœu suivant :

c) Dans le but d'assurer aux Compagnies d'assurances, d'une part, au public, d'autre part, toutes garanties techniques de nature à dissiper pleinement les préventions injustes contre l'éclairage à l'acétylène, le Congrès estime qu'il y a lieu de procéder à l'institution d'une association de propriétaires d'appareils à acétylène analogue à celles qui existent parmi les propriétaires d'appareils à vapeur. Il serait à désirer aussi qu'une société d'assurances mutuelles se constituât entre acétylénistes.

VŒUX PRÉSENTÉS SPÉCIALEMENT PAR LA CONVENTION INTERNATIONALE DES ACÉTYLÉNISTES

La *Convention internationale* formule en outre d'une façon plus spéciale les vœux ci-après :

« 1° *Vœu tendant à ce que les appareils générateurs de gaz acétylène, dans lesquels le volume du gaz accumulé ne dépasse pas 500 litres, ne soient plus compris en troisième classe des établissements dangereux, insalubres et incommodes.*

Considérant que : La réglementation actuelle range en troisième classe tous les appareils générateurs de gaz acétylène, pour lesquels le volume de gaz accumulé n'atteint pas 1000 litres (*décret du 19 juillet 1899*), tandis que les appareils portatifs ne sont pas

réglementés ; qu'il existe cependant des générateurs utilisés comme appareils fixes, ayant des dimensions aussi restreintes que les appareils portatifs reconnus inoffensifs et se trouvant néanmoins soumis à la réglementation, quand bien même le volume du gaz accumulé serait réduit à des proportions insignifiantes.

Emet le vœu : « Que les appareils pour lesquels le volume de gaz accumulé ne dépasse pas 500 litres ne soient plus compris dans la nomenclature des appareils classés. »

2° *Vœu tendant à ce qu'un certificat d'examen et d'approbation soit délivré pour le service des établissements classés après examen d'une installation.*

Lorsqu'une demande en autorisation d'éclairage par l'acétylène a donné lieu à un avis favorable de l'Inspecteur chargé d'examiner sur place l'installation, il est d'usage de procéder immédiatement, par tolérance administrative, à la mise en service des appareils. Cependant, jusqu'à ce que l'autorisation officielle soit délivrée, ce qui demande parfois un temps assez long, une des clauses essentielles des polices d'assurances, à savoir : *Que l'assuré doit s'être mis en règle avec l'Administration* (1), ne se trouve pas satisfaite.

Il peut résulter de là des conséquences graves pendant la durée de cette période.

En conséquence, la *Convention Internationale* émet le vœu :

« Que lorsqu'une installation a été examinée et approuvée par un inspecteur du service des Etablissements classés, il soit remis immédiatement, à défaut d'autorisation provisoire écrite, un certificat de l'inspecteur constatant que l'assuré s'est mis en règle avec l'administration. »

3° *Vœu tendant à ce que les formules d'enquête de commodo et incommodo pour les appareils classés soient modifiées conformément à la formule adoptée dans le ressort de la Préfecture de police.*

« D'après la formule primitivement adoptée par l'Administration, la mise à l'enquête de commodo et incommodo pour les installations d'appareils à gaz acétylène comportant : *demande d'autorisation de se livrer à la fabrication de l'acétylène gazeux non comprimé, établissement rangé en troisième classe des établissements dangereux, insalubres et incommodes.* »

Par suite d'instructions récentes, données par le Préfet de police, la formule adoptée actuellement ne contient plus l'expression : *Fabricant de gaz acétylène*, elle indique simplement que la personne qui demande l'autorisation, a l'intention de *faire usage d'un appareil producteur d'acétylène gazeux non comprimé ou comprimé à 1 atmosphère et demie au plus, pour l'éclairage de...*

Mais cette modification n'est applicable que dans le ressort de la Préfecture de police.

(1) L'assuré s'engage, sous peine de n'avoir droit, en cas d'incendie, à aucune indemnité, à satisfaire aux conditions qui pourront être prescrites par l'autorité administrative pour l'emploi de l'acétylène.

Considérant que la nouvelle rédaction adoptée par M. le Préfet de police est plus conforme à la réalité des faits et évite des interprétations erronées,

La *Convention internationale des Acétylénistes* exprime le vœu :

« Que le bénéfice de cette nouvelle rédaction soit étendu à tous les départements. »

4° *Vœu tendant à ce que l'Union française des Acétylénistes soit consultée chaque fois que l'administration aura à étudier une modification aux décrets et règlements en vigueur.*

Attendu que l'*Union française des Acétylénistes*, par sa constitution même, représente la collectivité des intérêts généraux de l'industrie de l'acétylène ; que les différents syndicats professionnels de la France y sont représentés ; qu'elle peut aussi émettre les avis les plus autorisés et les plus compétents pour l'examen des questions concernant cette industrie :

La *Convention internationale* émet le vœu :

« Que chaque fois que l'Administration aura à étudier une modification aux décrets et règlements en vigueur, concernant l'industrie du gaz acétylène, M. le ministre du commerce veuille bien consulter l'*Union française des Acétylénistes* sur la mesure projetée. »

VISITE DE LA DÉLÉGATION DE LA CONVENTION AU MINISTÈRE DES TRAVAUX PUBLICS

Le bureau de la *Convention internationale des acétylénistes*, ayant à sa tête M. le général Sebert, président d'honneur, a été reçu le samedi 16 courant par M. le ministre des travaux publics.

M. le général Sebert a présenté la délégation à M. Baudin et lui a exprimé en quelques mots les désirs et les besoins de l'industrie de l'acétylène.

M. Pichon a donné ensuite à M. le ministre, des explications très détaillées sur les raisons qui ont dicté la demande d'un tarif commun aux sept grands réseaux, la demande au sujet du régime du carbure dans les ports, dans les bureaux de ville, et enfin la nécessité d'un tarif spécial à l'exportation.

Les Compagnies de Chemins de fer et en particulier la Compagnie P.-L.-M., sont favorables aux demandes de tarif commun et examineront le nouveau tarif proposé, surtout si cette proposition vient du ministère même. M. Baudin a répondu très nettement qu'il était persuadé qu'il y a quelque chose à faire en faveur de l'industrie de l'acétylène, il a reconnu le bien fondé des demandes exprimées par tous les vœux, et a promis son appui pour obtenir la réussite, mais il a ajouté qu'il ne faudrait pas se décourager si le résultat se fait un peu attendre car l'établissement d'un tarif commun est toujours chose laborieuse et assez longue. Le ministre a promis également de s'occuper du régime du carbure dans les ports, de la question des bureaux de ville et du tarif à l'exportation.

5° *Vœu tendant à une modification des tarifs de transports du carbure de calcium et à l'adoption d'un tarif petite vitesse applicable aux sept grands réseaux.*

Considérant que les usines productrices du carbure de calcium sont actuellement situées dans les Alpes et les Pyrénées, que la tarification actuelle de chaque réseau rend les transports très onéreux et en quelque sorte impossibles pour ceux qui doivent emprunter plusieurs réseaux successifs.

Considérant en outre que le rapport entre le prix du transport et le prix de la marchandise entrave au-dessus d'un certain parcours kilométrique la diffusion commerciale de celle-ci ;

Emet le vœu :

« Qu'un seul tarif commun aux sept grands réseaux soit adopté sur les bases suivantes :

Deuxième série du tarif général P.-L.-M. pour les expéditions P. V. sous conditions de tonnage.

Troisième série du tarif général P.-L.-M. pour les expéditions P. V., de 1000 à 5000 kilos.

Barême A. du P.-L.-M. pour les expéditions P. V., par wagons complets de 5 tonnes et au-dessus. »

6° *Vœu tendant à ce que le carbure de calcium ne soit plus classé dans la troisième catégorie des matières dangereuses et facilités de transports en résultant.*

Considérant que depuis 6 ans que le carbure de calcium est transporté par voie de terre, il ne s'est jamais produit aucun accident en cours de transport ; que cette marchandise donne lieu à un emballage métallique qui écarte toute chance d'accident ; que son transport offre certainement à tous les points de vue beaucoup moins de danger que n'en présentent les essences minérales, les pétroles, les huiles de naphte, etc. ;

Emet les vœux suivants :

« 1° Que le carbure de calcium renfermé dans des emballages métalliques absolument étanches et quel que soit le mode de fermeture adopté, pourvu que cette étanchéité soit parfaite, cesse d'être rangé dans la troisième catégorie des matières dangereuses.

2° Que par suite de ce déclassement :

A. — Que le carbure de calcium transporté dans les conditions d'emballage énumérées ci-dessus soit accepté dans les bureaux de Ville comme point de départ des expéditions G. V. et P. V.

B. — Qu'il soit accepté au départ, comme à l'arrivée, par le factage et le camionnage des Compagnies de Chemin de fer.

C. — Qu'il soit admis à bénéficier du tarif de transport des colis postaux pour la France, et pour l'étranger, dans les divers pays où cela sera possible.

D. — Que le chargement, le déchargement, le stationnement dans les ports ne donnent pas lieu aux mesures spéciales actuellement en vigueur.

E. — Que les expéditions par voie d'eau ; quelles qu'elles soient, soient admises, sans condition de tonnage, par tous paquebots poste ou non, sans réserve des conditions de l'emballage pratique qui pourra être déterminé. »

Voici le vœu relatif au tarif d'exportation qui a été ajouté aux autres vœux présentés au ministre du commerce et transmis par lui au ministre des travaux publics :

Monsieur le Ministre,

L'*Union française des Acétylénistes* qui compte parmi ses membres la presque totalité des fabricants de carbure, se permet d'attirer respectueusement votre attention sur la situation qui est faite au carbure destiné à l'exportation.

La France déjà placée dans une situation inférieure à celle des pays scandinaves, dont les usines sont au bord de la mer et peuvent exporter directement, se trouve, par suite des tarifs élevés de transports par voie de fer, en état d'infériorité vis-à-vis des pays, comme l'Allemagne ou la Suisse, contre lesquels elle devrait pouvoir lutter.

Si l'on prend comme distance moyenne des usines des Alpes aux ports d'embarquements : Chambéry ; et pour l'étranger, comme situation correspondante : Bâle, on voit que les prix de transport par 10 000 kilogrammes sont à la tonne de :

50 francs pour le Havre ;
51 francs pour Dunkerque ;
55 fr. 60 pour Bordeaux ;
56 fr. 80 pour Saint-Nazaire, etc., etc.

Tandis que malgré l'augmentation de distance kilométrique, les prix de Bâle sont :

37 fr. 17 pour Anvers ;
39 fr. 13 pour le Havre.

Aussi tandis que la plupart des usines ont dû suspendre leur fabrication par suite du manque d'écoulement, et se trouvent dans une situation critique, un débouché tout naturel et sur lequel elles comptaient à l'origine, l'exportation leur est interdite. Du même coup, l'industrie de l'acétylène est complètement arrêtée aux colonies françaises et aux pays de protectorat qui ne peuvent s'alimenter en carbure de calcium.

L'*Union française des Acétylénistes* croit défendre une cause juste et intéressante en vous demandant, monsieur le ministre, votre bienveillant appui pour faire cesser cet état de choses.

Elle émet le vœu :

« Que les tarifs de transport pour l'exportation du carbure de calcium soient abaissés dans la plus large mesure, et uniformisés ; ou mieux : qu'un seul tarif permettant de concurrencer l'étranger dans nos principaux ports, devienne la règle générale, applicable à tous les réseaux, et permette aux centres de production d'atteindre les principaux ports en tenant compte uniquement de la distance kilométrique. »

L'ALUN A CIVITA-VECCHIA (ITALIE)

(*Foreign Office Annual Series*, n° 2703.)

La Société Générale des Aluns Romains emploie 95 personnes dans les mines d'Allumières, et obtient un rendement annuel d'environ 6 000 tonnes d'alun. En 1900, on a exporté 6 155 tonnes d'alun évaluées à 5 000 livres environ.

A l'état naturel, l'alun est en majeure partie exportée à Rouen, mais une certaine quantité est raffinée dans les établissements de la Compagnie à

Civita-Vecchia. On y prépare aussi l'acide sulfurique. Actuellement, on exporte ce produit pour la fabrication de la dynamite, mais jusqu'ici en assez faibles quantités. Pour préparer l'acide sulfurique, on emploie le soufre impur de Sicile.

Le rendement de l'alun pourrait être considérablement augmenté pour le plus grand bien de cette industrie, si l'on pouvait obvier au sérieux inconvénient que présente le transport d'Allumières à Civita-Vecchia.

EXPORTATIONS DE MINERAI DE MANGANÈSE DE BAHIA (BRÉSIL)

(*Foreign Office Annual Series*, n° 2696.)

La quantité de minerai de manganèse exportée a été plus considérable qu'en 1899, et l'industrie se serait encore développée bien davantage sans l'élévation soudaine du change.

On exploite le minerai à Nazareth (quelques 50 milles à l'ouest de Bahia) ; les mines sont exploitées par quatre compagnies, à savoir, une américaine, une anglaise et deux brésiliennes.

Les gisements actuellement en exploitation sont situés près de la ligne de tramways de Nazareth qui est en communication directe avec les chalands de transport du fleuve.

L'or qu'on extrait des gisements varie en moyenne entre 45 et 52 %.

LA BENZINE POUR L'ÉCLAIRAGE DES MINES EN BELGIQUE

(*Eng. and Mining. J.*, septembre 1901.)

Considérant qu'il y aurait avantage à faire un essai des lampes à benzine avec rallumeurs intérieurs dans les houillères classées comme peu inflammables, le Gouvernement Belge a décidé que les essais seraient autorisés pour les contre-maîtres et les fonctionnaires seulement dans les houillières de Oignies-Aiseau, Arsimont, Ans et Glain, sous les conditions suivantes :

1° Les lampes devront être du type désigné par le règlement pour les mines légèrement inflammables, sans cheminée et à double toile métallique ; 2° La benzine sera rectifiée et le godet d'huile rempli de manière à ce que le liquide ne puisse s'écouler ; 3° La friction d'allumage ne doit pas projeter de substance incandescente sur le verre ou sur la toile ; 4° L'endroit où les lampes seront nettoyées et remplies de benzine sera isolé des autres bâtiments ; 5° Cet endroit ne sera ni chauffé, ni éclairé artificiellement, excepté par des appareils d'une sûreté reconnue ; il sera bien ventilé. On n'y permettra pas de fumer et, seules y auront accès, les personnes chargées de nettoyer et de remplir les lampes ; 6° La quantité de benzine ne devra pas dépasser 25 litres ; 7° On ne laissera pas tomber de liquide, soit en introduisant la benzine dans la lampisterie, soit en remplissant les lampes.

LE COMMERCE DE MANGANESE EN RUSSIE

(*Eng. and Mining J.*, septembre 1901.)

Les expéditions de minerai de manganèse ont été considérables de 1900, et 426 179 tonnes (long tons) ont été envoyées à l'étranger. On peut attribuer ce fait à la demande plus soutenue en Europe et aussi à la réduction consentie au commencement de 1899 par le Gouvernement Russe ; au sujet du taux du fret par voie ferrée de Tchiaturi à la ligne principale du chemin de fer Transcaucasien, à Sharopan ; le taux a été abaissé de 10 c. à 7 c. par poud de 36 livres à voir. Le prix plus élevé du minerai sur le marché a permis à nombre de petites exploitations de continuer à se livrer à d'actives opérations.

Les expéditions faites aux pays étrangers des ports de Batoum et de Poti, de 1885 à 1900 inclusivement, se sont élevées au total important de 2 514 121 tonnes. Sur ce total, le Royaume Uni a eu la plus grande partie, 994 848 tonnes, soit 30 % ; les principaux pays importateurs sont ensuite la Hollande, la France, les Etats-Unis et la Belgique.

Le minerai importé en Allemagne passe par la Hollande.

Les principaux centres producteurs de manganèse sont : Mgrimeoi, Shukruti, Zeda-Rgani et Perdessi.

Le minerai est fréquemment expédié à sa sortie des mines sans être trié, et il est souvent mélangé à du minerai de rebut qui est resté sur le sol depuis des années.

La Russie est le premier pays producteur qui fournit près de 50 % des exportations du monde. Les consommateurs tirent le meilleur parti possible de la situation ; quand les contrats stipulent une certaine qualité de minerai, les exportateurs font plus attention.

USAGES DE LA TERRE D'INFUSOIRES

(*Notes and Comments*)

La terre d'infusoires, désignée quelquefois sous le nom de farine fossile, terre de diatomées, etc., a, depuis ces dernières années, trouvé dans les arts de nombreuses applications. On l'emploie principalement dans la préparation de la dynamite, en vertu de la propriété qu'elle possède d'absorber et de tenir en suspension plusieurs fois son poids de substances huileuses, comme la nitro-glycérine.

On s'en sert aussi comme ingrédient des savons ; son action mécanique vient s'ajouter à l'effet de ceux-ci et les rend plus aptes au nettoyage.

La terre d'infusoires constitue une source de silice pour la fabrication de ce qu'on appelle les verres solubles ou silicates des alcalis. On l'emploie pour fabriquer les briques extrêmement légères et elle entre dans les compositions ignifuges des parois intérieures des magasins et autres constructions dans des compositions analogues servant de couche

filtrante pour l'eau et enfin pour d'autres usages moins importants.

Le *Chemical Trade Journal* émet une autre idée par rapport à cette matière, et sa suggestion ne manque pas d'intérêt : une terre argileuse appelée « tfol », qui renferme de la silice gélatineuse pure, est d'un emploi très répandu dans l'Afrique septentrionale, chez les Arabes qui s'en servent, au lieu de savon, pour laver le linge. Lahache estime, qu'elle possède, à un haut degré marqué, la propriété d'absorber l'huile ; une partie de cette substance absorbe complètement cinq parties d'huile de goudron lourde. Lorsque le composé est mélangé avec de l'eau, il se forme une émulsion parfaite qui n'adhère pas aux parois du vase. On propose d'employer cette terre pour émulsionner l'huile lourde de goudron en vue des usages de désinfection. A cet effet, on mélange d'abord le « tfol » avec un poids égal d'eau, puis on l'incorpore intimement à une huile de goudron suffisamment lourde, de manière à former une pâte.

BIBLIOGRAPHIE

La chimie alimentaire dans l'œuvre de Parmentier, par M. A. Balland, pharmacien principal de 1re classe au Laboratoire des expertises du Comité de l'Intendance. (Librairie J.-B. Baillère et fils), 1 vol. in-8° de 448 pages.

Nul n'était mieux désigné que M. A. Balland pour écrire ce livre qui rappelle l'œuvre du plus illustre des pharmaciens militaires dont le pays puisse s'enorgueillir et auquel le peuple a voué un véritable culte. Parmentier, en effet, écrivait : « La nourriture du peuple est ma sollicitude, mon vœu, c'est d'en améliorer la qualité et d'en diminuer le prix... »

L'ouvrage de M. Balland commence par une biographie de Parmentier, puis retrace ses premiers travaux sur les végétaux qui peuvent être utilisés en temps de disette. Ses recherches sur les pommes de terre, le blé, les farines, la meilleure manière de faire le pain, etc. se trouvent données avec détail. La science de l'alimentation a son origine dans les travaux de Parmentier, ses recherches sur le lait ont grandement favorisé le développement de la fabrication des fromages. Un chapitre entier est consacré à ses expériences sur ce point. L'ouvrage se termine par une bibliographie complète des publications de Parmentier qui comprennent plus de 14 000 pages. La médecine militaire attend encore son Parmentier.

GAKUTO. January 1902. K. P. Maruya et Co Limited, Tokyo et Osaka. Le *Moniteur scientifique* allant dans les cinq parties du monde, au grand désespoir de ses détracteurs, nous recevons ce catalogue mensuel moitié en anglais, moitié en japonais, avec prière de l'annoncer.

L'alimentation en eau et l'assainissement des villes. Compte rendu des derniers progrès et de l'état actuel de la science sur ces questions, par le Dr Ed. Imbeaux, ingénieur des Ponts et Chaussées, directeur du service municipal de Nancy. 2 vol. in-4° de 968 pages. Prix de l'ouvrage 30 francs. E. Bernard et Cie, éditeurs, 29, Quai des Grands-Augustins.

Le premier volume est consacré à l'alimentation en eau. Ses premiers chapitres roulent sur les connaissances géologiques indispensables aux hydrologues, dans les différents pays. Un chapitre est consacré au captage des eaux, un autre au filtrage. La stérilisation des eaux avec tous les appareils et

méthodes recommandées, par l'électricité, l'ozone, procédés Hermite, Otto Bergé, permanganate de chaux (Girard), est traitée avec soin. Tous les filtres proposés sont passés en revue. Un chapitre traite de l'analyse chimique de l'eau. L'examen bactériologique, si important aujourd'hui, n'a pas été oublié. Le dernier chapitre rappelle la législation sur les eaux. Quant au second volume, il est surtout consacré à l'installation des égouts, conduites, etc., en vue de l'assainissement des villes.

Eloges académiques, par M. Joseph Bertrand. Nouvelle série, avec un éloge historique de M. Joseph Bertrand, par M. Gaston Darboux. Un volume in-16, broché, 3 fr. 50 (Hachette et Cie, Paris).

En présentant aujourd'hui aux lecteurs cette nouvelle série des Eloges Académiques de Joseph Bertrand, on a joint aux discours qui ont été lus dans les séances de l'Institut un certain nombre d'articles empruntés pour la plupart au *Journal des Savants* et choisis parmi ceux qui se rapprochent le plus, par leur nature et leur forme, des Eloges Académiques.

Le volume débute par la réimpression de l'*Eloge historique de Joseph Bertrand* prononcé en 1901 dans la séance publique de l'Académie des Sciences. Il se termine par la liste, qu'on s'est efforcé de rendre aussi complète que possible, des travaux de toute nature, littéraires et scientifiques, qui ont illustré sa vie et perpétueront sa mémoire.

Poudres et explosifs. Dictionnaire des matières explosives, par le Dr J. Daniel, ingénieur des Arts et Manufactures. Grand in-8° de 825 pages, avec figures. Broché, 30 fr.; relié, 31 fr. 50. Vve Ch. Dunod, éditeur, Paris.

Les lecteurs du *Moniteur scientifique* retrouveront dans cet ouvrage, dans les parties où l'auteur s'est étendu, un abrégé des articles complets parus dans les divers journaux et dont le *Moniteur scientifique* a donné la traduction lors de leur apparition. L'auteur nous a toujours demandé chaque fois de lui adresser ces numéros gratuitement, ce que nous nous sommes empressés de faire. Sans doute la traduction l'intéressait plus que l'original paru en anglais ou en allemand, et aujourd'hui nous le voyons bravement citer ses sources étrangères mais nullement le *Moniteur scientifique* qui lui a permis d'y comprendre quelque chose. C'est une façon comme une autre de payer ses numéros.

Manuel du fabricant de Vernis, par Ch. Coffignier, directeur de l'Usine des Vernis à la Société anonyme de Produits chimiques de Saint-Denis. 1 vol. petit in-8° de 321 pages. Prix 5 fr. Librairie Bernard Tignol, 53 bis, Quai des Grands-Augustins. Le volume fait partie de la Bibliothèque des actualités industrielles de cette librairie.

Il traite des vernis gras, à l'essence, à l'alcool, des gommes, résines, thérébenthines.

La compétence toute spéciale de l'auteur est un sûr garant de la façon dont cet ouvrage est écrit.

L'année industrielle. Découvertes scientifiques et inventions nouvelles en 1901, par M. Max de Nansouty. 1 vol. de 175 pages. Prix 3 fr. 50. Félix Juven, éditeur, 122, rue Réaumur.

Le brillant directeur de la *Vie scientifique* vient aujourd'hui de réunir en un volume, comme il le fait tous les ans, les faits les plus remarquables dont il a entretenu ses lecteurs, soit dans son journal, soit dans ses chroniques du *Temps*. Son volume est illustré de nombreuses figures qui en rendent la lecture d'autant plus facile et attrayante. Et c'est ainsi qu'il passe en revue l'aérostation, le cyclisme, l'automobilisme dans le premier chapitre. L'agriculture et l'histoire naturelle forment le second chapitre. Un léger lapsus

à lui signaler : Il attribue à M. Berthelot la fixation de l'azote par la terre végétale. Or, cette découverte revient à Schlœsing et aux naturalistes qui ont, les premiers, fait intervenir les infiniment petits dans ce mystérieux travail. Le chapitre III est consacré pour l'astronomie à la photographie du ciel, pour la météorologie à l'historique de l'observatoire du Mont-Blanc et aux résultats déjà obtenus, et à la description du tonnerre en boule. Les chemins de fer et tramways sont étudiés avec soin dans le quatrième chapitre. Puis vient la marine. La mécanique avec sa taille de blocs de granit pour les cathédrales, comme s'il s'agissait d'un pain de savon, avec ses ascenseurs, moulins à vent, pour l'extraction du sel en Chine, les pavés en bois.

Tout est intéressant dans cette ANNÉE qui est digne des *années industrielles* antérieures.

Sur la recherche de l'acide salicylique dans les aliments, par M. Henri TAFFE. 1 broch. de 38 pages, Nice, 1902. Chez l'auteur, 80, boulevard Gambetta, Nice. Prix 1 fr. 50.

L'auteur, qui depuis de longues années s'est occupé de la question, a pensé à grouper les documents sur cette question depuis l'époque où l'Académie de médecine interdisait le salicylage des denrées alimentaires.

Le Propriétaire-Gérant : Dr G. QUESNEVILLE.

Saint-Amand (Cher). — Imp. BUSSIÈRE.

(*Mercure Scientifique*, p. 107)

Saint-Amand (Cher). — Imprimerie Littéraire et Scientifique, BUSSIÈRE

JUIN 1902

LE MERCURE SCIENTIFIQUE

MÉMORIAL DE CHIMIE INDUSTRIELLE, DE PHARMACIE ET D'HYGIÈNE

(COMPLÉMENT DU *MONITEUR SCIENTIFIQUE*)

Prix du numéro : 50 c. — Pour un an, France : 5 fr. — Etranger : 6 fr.

Direction et Administration : 12, rue de Buci, Paris.

SOMMAIRE

DU

NUMÉRO DE MAI 1902

DE LA

MÉDECINE SCIENTIFIQUE

Prix : Pour un an, France, 6 fr. — Etranger, 7 fr.
Pour les abonnés du *Moniteur Scientifique*, 5 fr.

DIRECTEUR :
G. QUESNEVILLE
DOCTEUR ÈS SCIENCES, DOCTEUR EN MÉDECINE
Professeur agrégé à l'Ecole de pharmacie

SOMMAIRE

DU

NUMÉRO DE JUIN 1902

DU

MERCURE SCIENTIFIQUE


MANUFACTURE DE CAOUTCHOUC
Michelin et Cie
Barbier & Daubrée 1832 - J.G. Bideau & Cie 1867
CLERMONT-FERRAND
Caoutchouc durci
Courroies de Transmission
NOTRE MAISON FABRIQUE SPÉCIALEMENT DEPUIS 1832
des Caoutchoucs de Première Qualité pour l'Industrie

L'INDUSTRIE

DES COULEURS DE GOUDRON DE HOUILLE EN ALLEMAGNE ET EN ANGLETERRE

(*Nature*, décembre 1901).

Dans le but d'établir le bilan de nos espérances présentes et futures dans l'industrie chimique du monde, M. A. G. Green a lu, devant la section de chimie de l'Association britannique qui s'est réunie cette année, une communication sur les progrès réalisés respectivement par l'Angleterre et l'Allemagne dans l'industrie des couleurs de goudron de houille pendant les quinze dernières années. Le bureau a décidé de faire imprimer *in extenso* la communication ; les détails ci-joints que nous en extrayons donneront une idée de ce que l'Angleterre a perdu pour avoir négligé les bases scientifiques d'une industrie.

Cette communication peut être regardée comme la suite de celle que le Prof. Meldola a publiée dans la *Nature* il y a quinze ans (vol. XXXIV, p. 324) et dans laquelle il établissait la situation de cette industrie en Allemagne et en Angleterre et donnait un avertissement aux industriels anglais.

Les exportations de couleurs de goudron de houille fabriquées en Angleterre sont tombées de 530 000 livres sterling, en 1890, à 366 500 livres sterling, en 1899. Si l'on compare ces chiffres aux progrès rapides du commerce d'exportation en Allemagne, on voit que, tandis qu'autrefois, l'exportation anglaise des couleurs artificielles était environ le quart de celle de l'Allemagne, elle n'atteint pas aujourd'hui le dixième. Il n'est donc que trop évident que nous n'avons eu qu'une faible part dans les progrès considérables que cette industrie a réalisés pendant les quinze dernières années et que nous n'avons pas même pu suffire aux besoins croissants de notre propre consommation.

L'association des teinturiers de Bradford et l'Association anglaise des teinturiers en coton et en laine, qui représentent presque toute l'industrie de la teinture, ont bien voulu me communiquer les intéressants chiffres suivants que je vais vous exposer et qui permettent d'établir dans quelle proportion notre production répond à nos besoins :

Matières colorantes employées par l'Association des teinturiers de Bradford.

Anglaises, 10 %; allemandes, 80 %; suisses, 6 % ; françaises, 4 % ;

Matières colorantes employées par l'Association anglaise des teinturiers en laine et en coton :

Couleurs d'aniline. — Anglaises, 22 % ; étrangères, 78 % ;

Couleurs d'alizarine. — Anglaises, 1,65 % ; étrangères, 98,35 %.

La « Compagnie anglaise de coton à coudre » a aussi mis très aimablement à ma disposition le détail de sa consommation ; d'où il ressort que sur un total de 60 tonnes de matières colorantes et autres teintures dérivées du goudron de houille, 9 % seulement étaient de fabrication anglaise. Le tableau de statistiques suivant des six plus grandes maisons allemandes donnera une idée assez exacte de la situation actuelle de l'industrie dans ce pays :

Situation des six plus grandes fabriques de couleurs de l'Allemagne pendant l'année 1900

	Badische Anilin und Soda Fabrik	Meister, Lucius and Brüning	Farbenfabriken, Bayer	Berlin Anilin Ges.	Cassella	Farbwerk Mühlheim Leonhardt	Total des six plus grandes maisons
Capital	£ 1 050 000	£ 833 000	£ 882 000	£ 441 000	Entreprise particulière	£ 157 000	Environ £ 2 500 000
Nombre de chimistes	148	120	145	55			Environ 500
Nombre d'ingénieurs, teinturiers et autres technologistes	75	36	175	31	60	450	Environ 350
Personnel commercial	305	211	500	150	170		Environ 1 360
Ouvriers	6485	3555	4200	1 800	1 800		Environ 18260
Dividendes en 1897	24 p. cent	26 p. cent	18 p. cent	12 1/2 %	Non connu	9 p. cent	
» en 1898	» »	» »	» »	15 p. cent	» »	3 »	
» en 1899	» »	» »	» »	» »	» »	5 »	
» en 1900	» »	20 »	» »	?	» »	Néant	

Le capital réuni de ces six maisons s'élève à 2 millions et demi au moins. Elles emploient ensemble 500 chimistes, 350 ingénieurs et autres technologistes, 1360 inspecteurs, commis-voyageurs, etc. et plus de 18 000 ouvriers. Comparée à de tels chiffres, l'industrie anglaise des couleurs se réduit à des proportions insignifiantes. Le capital total placé dans l'industrie des couleurs de goudron de houille, en Angleterre, ne dépasse sans doute pas £ 500 000. Le nombre total de chimistes employés ne peut pas être supérieur à 30 ou 40 et le nombre d'ouvriers ne s'élève pas à plus d'un mille.

La même proportion existe pour le nombre de brevets concernant de nouvelles matières colorantes et autres produits de goudron de houille par les maisons anglaises et allemandes, comme le montrent les tableaux suivants.

Comparaison du nombre de brevets anglais pour

les produits du goudron de houille pris de 1886 à 1900 par les six premières maisons anglaises et les six premières maisons allemandes :

MAISONS ALLEMANDES

Badische Anilin und Soda Fabrik	179
Meister. Lucius and Brüning	231
Farbenfabriken vorm. Bayer	306
Berlin, Anilin Ges	119
L. Cassella et Cie	75
Farbwerk Mühlheim vorm. Leonhardt.	38
Total des six maisons allemandes	948

MAISONS ANGLAISES

Brook, Simpson et Spiller	7
Clayton Aniline C°.	21
Levinstein.	19
Read, Holliday et C°	28
Claus et Ree	9
W. G. Thompson	2
Total des six maisons anglaises	86

Mais la perte énorme que nous avons subie par suite de notre inhabileté à tirer parti d'une industrie pleine de promesses ne représente pas la somme totale de nos pertes. Les nouvelles matières colorantes fabriquées presque exclusivement en Allemagne ont été, dans bien des cas, comme succédanés des produits naturels qui étaient les principaux articles du commerce anglais. La garance et la cochenille ont été remplacées par l'alizarine et les rouges-azo. L'emploi d'un grand nombre de bois de teintures a beaucoup diminué ; enfin, le campêche et l'indigo sont, à l'heure actuelle, sérieusement menacés. Au sujet de la question de l'indigo, on a tant écrit que je n'ai pas l'intention de prendre de la place pour en parler davantage ; mais je ferai seulement remarquer que la victoire complète du produit synthétique sur le marché de l'indigo, qui représenterait pour nos possessions indiennes une perte de 3 millions de livres sterling par an, est regardée par la Badische Anilin und Soda Fabrik comme si absolument certaine qu'après avoir déjà mis presque 1 million de livres dans l'entreprise, elle émet des obligations représentant un capital de 750 000 livres pour faire les fonds nécessaires à l'augmentation de son matériel en vue de ce résultat !

Dans le dernier rapport annuel de la compagnie, il est dit ceci : quant à l'indigo végétal, les directeurs sont absolument préparés à faire face à cette concurrence dans toutes les variations de prix possibles.

On a publié dans l'Inde bien des choses étranges au sujet des améliorations apportées à la culture et à la préparation de l'indigo naturel, mais les illusions des planteurs et des négociants sont destinées à se dissiper devant des faits qui, bien que n'étant pas connus d'eux, auront des effets d'autant plus grands que la production d'indigo artificiel sera plus considérable.

En dehors de la perte matérielle que la négligence des industriels a fait subir au pays, la question se présente sous un autre aspect plus important encore que l'intérêt commercial.

Il ne saurait être douteux que le développement en Allemagne d'une industrie d'un caractère éminemment scientifique dont l'extension devient si considérable a eu un effet énorme pour encourager et stimuler la culture scientifique et les recherches scientifiques dans toutes les branches de la science. Cet effet s'est fait sentir dans les Universités et a contribué à développer l'esprit scientifique dans toute l'étendue du pays.

En démontrant l'importance pratique de conceptions purement théoriques, le succès de cette nouvelle industrie a eu un retentissement dans la vie intellectuelle de la nation. Combien notre pays a besoin d'une semblable renaissance scientifique, l'histoire économique et sociale de ces quinze dernières années le prouve abondamment.

IMPORTATION DE SACCHARINE

AVIS AUX IMPORTATEURS

(*Chem. Trade J.*, novembre 1901.)

L'avis suivant a été publié par les membres de la Commission des douanes :

Saccharine et substances de nature ou d'usages analogues.

Nous faisons savoir par le présent avertissement que, par suite des règlements établis par la Commission des douanes et la Commission des revenus publics de l'Intérieur, en vertu de la loi sur les finances de 1901, article 8 ; l'importation de la saccharine (y compris les substances de nature ou d'usage analogues), est prohibée dans le Royaume-Uni, à l'exception des paquets ne contenant pas moins de 11 livres, poids net et dans les ports de Londres, Harwich, Douvres, Folkstone, Newhaven, Southampton, Hull, Leith, Goole, Grimsby. West-Hartlepool et Grangemouth.

Toute quantité moindre que celle spécifiée, importée dans les ports désignés et une quantité quelconque importée dans d'autres ports ou par l'entremise du service des colis postaux de l'Etranger et des Colonies, sera saisie et l'importateur des marchandises sera passible d'une amende de 50 livres pour chaque délit commis en contravention à ces règlements (voir même journal, 1901, 949).

DÉCRET RELATIF AUX OBLIGATIONS

AUXQUELLES SONT ASSUJETTIES LES FABRICANTS DE SACCHARINE OU DE TOUTE AUTRE SUBSTANCE ÉDULCOLORANTE ARTIFICIELLE

Le Président de la République française,

Vu les articles 49 et 54 de la loi de finances du 30 mars 1902, lesquels sont ainsi conçus :

« Art. 49. — Est interdit pour tous usages autres que la thérapeutique, la pharmacie et la préparation de produits non alimentaires, l'emploi de la saccharine ou de toute autre substance édulcorante artificielle, possédant un pouvoir sucrant supérieur à ce-

lui du sucre de canne ou de betterave, sans en avoir les qualités nutritives.

« Art. 54. — Des décrets détermineront les obligations des fabricants ainsi que les formalités à remplir pour la circulation des substances désignées à l'article 49.

« Les contraventions aux dispositions des décrets pris en exécution du présent article et du paragraphe 2 de l'article 51 seront punies d'une amende de 100 francs à 1 000 francs. »

Sur le rapport du ministre des finances,

Décrète :

Article premier. — Dans les dix jours qui suivront la promulgation du présent décret, les fabricants de saccharine ou de toute autre substance édulcorante artificielle sont tenus de faire à la régie la déclaration de leur industrie. Cette déclaration présentera la description de la fabrique, et notamment de l'atelier où sont produites et du local où sont déposées les substances désignées ci-dessus. Elle doit indiquer également le régime de l'usine, quant aux jours et heures de travail. Une déclaration identique sera faite par tout fabricant nouveau, un mois avant le commencement des travaux de fabrication.

Art. 2. — Tout changement dans les jours et heures de travail fera l'objet, 48 heures d'avance, d'une déclaration à la recette buraliste. Doivent faire une déclaration, dans le même délai, les industriels qui veulent cesser, suspendre ou reprendre leurs travaux.

Art. 3. — Le fabricant est tenu de mettre gratuitement à la disposition de l'administration, dans l'enceinte de l'usine, un local destiné à servir de bureau et pourvu de tables, de chaises, d'un poêle ou d'une cheminée et d'une armoire fermant à clé.

L'entretien, le chauffage et l'éclairage du bureau sont effectués gratuitement par l'industriel ou à ses frais par les soins des employés.

Art. 4. — Il est interdit à l'industriel de procéder à la fabrication des substances sus-désignées dans un atelier autre que celui spécifié dans la déclaration prescrite par l'article 1er du présent décret.

Il est également interdit d'emmagasiner ces substances dans des locaux autres que ceux indiqués dans la déclaration précitée.

Toute quantité desdites substances trouvée en dehors de l'atelier ou du local affectés à sa fabrication ou à son dépôt sera saisie par procès-verbal et donnera lieu à l'application des pénalités prévues à l'article 54 de la loi du 30 mars 1902.

Art. 5. — Chaque opération de fabrication de saccharine ou de toute autre substance édulcorante artificielle devra être précédée d'une déclaration faite, 4 heures au moins à l'avance, aux employés préposés à la surveillance de l'usine. Cette déclaration énoncera la nature et le poids de la matière première mise en œuvre, ainsi que le rendement minimum de cette matière en substance édulcorante artificielle. Le service pourra contrôler l'exactitude de la déclaration.

Art. 6. — Deux fois par jour au moins et, dans tous les cas, 12 heures au plus après leur fabrication, les substances édulcorantes artificielles produites seront enlevées de l'atelier et transportées dans le local affecté à leur dépôt.

Toute introduction dans ce local sera précédée d'une déclaration faite par l'industriel aux employés chargés de la surveillance de l'usine ; cette déclaration énoncera le poids des substances à introduire.

Ce local n'aura qu'une porte qui sera disposée de manière à pouvoir être fermée par le plomb ou le scellé du service et ne pourra être ouverte qu'en sa présence.

Art. 7. — Les quantités des substances sus désignées existant dans l'établissement et celles placées postérieurement dans le local de dépôt sont vérifiées par les employés qui les prennent en charge à un compte ouvert à cet effet.

Sont portées en décharge à ce compte les quantités sorties de l'usine en vertu d'expéditions régulières et celles dont la remise en fabrication aura été déclarée et constatée.

Art. 8. — Il est également tenu un compte général de fabrication.

Ce compte est chargé de quantités représentant le minimum de rendement prévu à l'article 5 du présent décret.

Il est déchargé des quantités expédiées en vertu d'expéditions régulières.

Art. 9. — Les employés peuvent à toute époque arrêter la situation du compte de magasin des produits fabriqués ainsi que du compte de fabrication.

Le fabricant est tenu de fournir la main-d'œuvre ainsi que les balances, poids et ustensiles nécessaires.

Si la vérification opérée contradictoirement fait ressortir un excédent ou un manquant au compte de magasin, l'excédent est ajouté aux charges ; le manquant est porté en décharge, jusqu'à concurrence de 2 % des quantités prises en charge, depuis le dernier recensement. Les quantités restantes à l'époque de chaque recensement jouiront de la portion non absorbée de l'allocation, sans que l'allocation totale puisse excéder 2 %. Si le manquant ou l'excédent dépasse 2 %, il est dressé procès-verbal pour l'application des pénalités prévues à l'article 54 de la loi du 30 mars 1902 ; l'excédent est saisi et ajouté aux charges.

Les excédents constatés au compte de fabrication sont simplement ajoutés aux charges, à titre de boni de rendement, s'ils ne dépassent pas 10 % des prises en charge effectuées depuis le précédent inventaire. Les excédents supérieurs à 10 % sont saisis et pris en charge et donnent lieu, ainsi que tout manquant, à la rédaction d'un procès-verbal comme ci-dessus.

Art. 10. — Aucune quantité des substances susdésignées ne pourra circuler, soit pour l'intérieur, soit pour l'exportation, que dans des caisses, boîtes ou flacons numérotés, revêtus du plomb de la régie qui devra être représenté intact en cours de route et à l'arrivée et accompagnés d'un acquit-à-caution énonçant le numéro et le poids de chacune des caisses, boîtes ou flacons composant le chargement, ainsi que le poids du produit contenu dans ces récipients.

Pour les livraisons faites à l'intérieur du territoire par les fabricants et les pharmaciens admis à céder accidentellement une partie de leur approvisionnement à d'autres pharmaciens, la délivrance des acquits-à-caution est subordonnée à la représentation d'une demande émanant, soit du pharmacien destinataire, soit de l'industriel autorisé à utiliser le produit dans sa fabrication.

Pour l'application des pénalités édictées par l'article 54 de la loi du 30 mars 1902, il sera dressé procès-verbal :

a) A la charge des soumissionnaires d'acquits qui ne rapporteront pas de certificats de décharge dans les quatre mois qui suivront l'expiration des délais accordés pour le transport des matières ;

b) A la charge des transporteurs ou des destinataires en cas soit de rupture des scellés apposés sur les colis, soit de défaut d'identité entre les énonciations des acquits-à-caution et les matières présentées à la vérification du service en cours de route ou à l'arrivée.

Les frais de plombage seront remboursés par le fabricant expéditeur à raison de 10 centimes par plomb apposé.

Art. 11. — Les articles 235, 236, 237, 238 et 245 de la loi du 28 avril 1816, et 24 de la loi du 21 juin 1873 sont applicables aux visites et vérifications des employés des contributions indirectes dans les fabriques désignées à l'article 49 de la loi du 30 mars 1902.

Art. 12. — Le ministre des finances est chargé de l'exécution du présent décret, qui sera inséré au *Journal officiel* et au *Bulletin des lois*.

L'ACÉTIMETRE
DE RÉVEIL ET SALLERON EN BELGIQUE

(*Bulletin de l'Association belge des vinaigriers*)

Nous avons eu connaissance il y a peu de temps, par un de nos correspondants en Belgique, du numéro du 15 octobre 1900 du Bulletin de l'Association Belge des Vinaigriers, dans lequel l'Acétimètre Réveil et Salleron, sa liqueur, sa graduation, « ses successeurs » sont particulièrement critiqués.

Nous n'avons pas pour habitude de répondre aux articles de journaux dans lesquels nous sommes personnellement pris à parti, et nous considérons généralement comme à l'abri de tous reproches et de toute critique, nos instruments et nos réactifs, que nous ne mettons en circulation qu'après les avoir minutieusement vérifiés.

Nous croyons cependant devoir faire une exception en faveur de l'Association belge des vinaigriers, parmi laquelle nous comptons de nombreux clients et, disons le aussi, beaucoup d'amis, tout en regrettant qu'elle ait cru devoir laisser publier sans nous en communiquer le texte, des arguments remplis d'erreurs et qui portent cependant une grave atteinte à notre réputation de constructeur et de chimiste. Nous serions particulièrement heureux, si nos modestes connaissances scientifiques, mises au service de la vulgarisation de la Chimie Industrielle, pouvaient faire « cesser l'état de choses » dont se plaignent les Vinaigreries Belges dans ce même bulletin.

Nous ne décrirons pas l'Acétimètre Réveil et Salleron qui a été imaginé par eux vers 1858 ; il est connu de tous ceux qui liront cet article ; nous dirons seulement que le tube acétimétrique a dû son succès, dès le début, à ce qu'il remplaçait, à lui seul, la pipette jaugée, le verre à expérience et la burette divisée qui constituent l'alcalimètre de Gay-Lussac appliqué à l'acidimétrie. L'Acétimètre de Réveil et Salleron a été adopté dès sa création par le commerce, les Administrations fiscales de l'Etat en France, par les directions générales des Contributions Indirectes des Douanes, des octrois qui en font encore usage en 1900 à l'exclusion de tout autre instrument et tel qu'il a été inventé dans son ensemble en 1858, pour doser l'acide acétique dans les Vinaigres et dans les acides du commerce.

Nous rappellerons que les résultats obtenus avec l'Acétimètre Réveil et Salleron, indiquent, *en* KILOGRAMMES PAR HECTOLITRE *la quantité d'acide acétique monohydraté contenu dans un* HECTOLITRE DU LIQUIDE *essayé.*

Par acide acétique monohydraté les inventeurs entendent l'acide dont la densité est *1,053 à la température de 17 degrés centigrade,* c'est-à-dire le plus concentré que l'on puisse obtenir. Pour obtenir la richesse du liquide en volume, l'instruction de l'Acétimètre indique qu'il faut multiplier son résultat par 0,949, c'est-à-dire par 1 000/1 053.

Tous les ouvrages qui ont donné le mode d'emploi de l'acétimètre depuis 1858, ont reproduit textuellement son instruction pratique qui n'a jamais varié comme texte dans les dix éditions qui ont été épuisées par l'inventeur depuis cette époque.

Nous citerons : Boizard, chef de bureau du Ministère des Finances : *Notions élémentaires sur les boissons fermentées, les alcools et les Vinaigres* (page 193).

Les Agendas du Chimiste. Edition Hachette, années 1886-1887, etc. (page 380).

Girard et Dupré, chef et sous-chef du Laboratoire Municipal de Paris : *Encyclopédie.*

Frémy : *Analyse des Matières alimentaires, chapitre Vinaigres*. Page 248. (Ed. 1894).

Les différentes circulaires officielles des Contributions Indirectes, Douanes, Octrois du Ministère des Finances.

Le *Bulletin officiel* du Ministère de la guerre (Service des Subsistances Militaires), page 170 (tome III), etc.

Quelques publications plus ou moins bien corrigées ont pu faire quelques erreurs de composition, nous signalerons par exemple le *Manuel Roret* et la dernière édition de l'*Agenda du Chimiste*.

Quant à la critique de la densité de l'acide acétique indiquée par Salleron, qui devait être, paraît-il, 1 055 et non 1 053 à 17°, il est évident qu'on n'est pas bien

d'accord sur ce chiffre ; il suffit de consulter la plupart des ouvrages importants de Chimie, Pelouze et Frémy, Troost, Baudrimont, Chevalier, Payen, etc., pour s'en convaincre, et il vaut mieux, croyons-nous, se contenter des données admises généralement et qui n'ont jamais été critiquées sérieusement, que d'engager sur le sujet des discussions qu'il serait assez difficile de résoudre d'une façon certaine.

Nous affirmons énergiquement et catégoriquement et nous mettons au défi qui que ce soit, de prouver que depuis sa création le mode de graduation, le principe et la base de préparation de la liqueur acétimétrique et son titrage, aient jamais varié dans la limite des erreurs d'observations, c'est-à-dire de quelques dixièmes ; on nous accordera bien, pensons-nous, une tolérance aussi minime ; mais que la liqueur ait été colorée au Tournesol et préparée au borate de soude, comme elle l'a été de 1858 à 1893, ou simplement par de la soude pure et non carbonatée, comme nous la préparons nous-même depuis cette date, jamais les Administrations fiscales de l'Etat en France, jamais le commerce français auquel nous fournissons cette liqueur, n'ont eu à se plaindre d'un titrage de notre réactif qui ait pu donner lieu à la moindre difficulté entre le commerce et la Direction générale des Contributions Indirectes, à qui nous fournissons exclusivement, notre liqueur acétimétrique, pour l'exercice des vinaigreries. Il est bien évident et on nous permettra de ne pas insister davantage sur ce sujet, que les moindres modifications dans la graduation de l'acétimère, dans le titrage de la liqueur, auraient donné lieu, en France, à des protestations tout aussi énergiques que celles qui se produisent actuellement en Belgique.

Nous copions dans le Bulletin Belge la phrase suivante :

« Rien n'est plus inexact à l'heure actuelle que le « titre de la liqueur Salleron (si c'était exact il y a « quelques années). Pour s'en convaincre, il suffit de « comparer l'ancienne liqueur Salleron avec la nou- « velle qui du reste (la nouvelle) n'est pas toujours « conforme à elle-même, pas plus que les graduations « des appareils ne concordent exactement ».

Il nous semble qu'une telle affirmation aurait dû être faite avec quelques preuves à l'appui ; le bulletin a oublié de compléter la phrase et nous croyons devoir le faire afin de nous justifier complètement. Voici à la suite de quelle « expertise » il a été constaté que la liqueur Salleron ancienne n'était pas conforme à la nouvelle.

« Nous avons fait, a écrit M. Imhoff, les essais « suivants :

« Dans un hectolitre, nous avons versé 8 kilo- « grammes d'acide acétique cristallisé et COMBLE avec « de l'eau distillée.

« Nous avons tiré ce mélange ramené à 15° de « température :

« 1° Avec de la liqueur Salleron de deux flacons « préparée il y a plus de DIX ANS, résultats concordants, « 8° degrés.

« 2° Avec de la liqueur Salleron de deux flacons « préparée récemment, résultats concordants 7°,5.

« Or, ces flacons de liqueur Salleron étaient venus « par des voies différentes. Il est donc incontestable « que la liqueur Salleron actuelle n'est plus ce qu'elle « était JADIS et qu'au lieu de donner le nombre de « kilogrammes d'acide acétique cristallisable dans un « hectolitre, elle en donne le nombre de litres ».

C'est à la suite de cette expérience, soi-disant concluante, que M. Imhoff faisait imprimer le rapport qui a paru dans le n° 106 du 20 juin 1900 du Bulletin, c'est avec de la liqueur acétimétrique Salleron d'origine véritable titrée il y *a dix ans*, qu'il vient prouver à ses confrères que le titre actuel de notre liqueur est tout autre et diffère en 1900 de 0°,5 dixièmes, avec celle préparée en 1890.

Or, les caves de la Belgique sont universellement réputées comme les meilleures pour y conserver et y bonifier les vins français qu'on y importe, mais nous n'avons pas la prétention d'affirmer que notre dissolution alcaline titrée, jouit des propriétés de nos grands crûs et qu'elle conservera son titre pendant 10 *ans*. Ce contrôle rétrospectif, d'un titre qui peut se conserver exact tout au plus pendant quelques mois, n'est pas sans faire sourire les chimistes belges et « ils sont nombreux qui possèdent cette qualification ou se la donnent » ajoute l'article du Bulletin. Point n'est besoin d'avoir manipulé longtemps dans les laboratoires pour savoir qu'une liqueur alcaline rigoureusement bien titrée peut facilement varier, s'affaiblir, se carbonater, se cristalliser au bout de très peu de temps et qu'il est prudent, disons même indispensable, avant de s'en servir à nouveau, d'en vérifier le titre avec la liqueur acide qui a servi à la préparer. Si M. Imhoff avait commencé par là, aurait-il trouvé que 4 c.c. de la liqueur de Gay-Lussac étaient décolorés par 20 c.c. de notre liqueur acétimétrique décennale ou actuelle ?

La liqueur acalimétrique de Gay-Lussac sa préparation et le titrage de la liqueur acétimétrique

Le Bulletin demande « aux successeurs de M. Salleron » de fournir pour la Belgique une liqueur répondant aux indications des lois belges, qui établissent bien nettement que le titre d'un vinaigre se doit compter par « le nombre de *kilos d'acétique cristallisable que renferme un hectolitre de vinaigre* ». (On remarquera que c'est exactement ce résultat que donne l'acétimètre Réveil et Salleron) et il demande l'adoption, « l'usage exclusif d'une liqueur décimale « préparée : soit par l'Association des vinaigriers, « soit par MM. les Chimistes du Ministère des Fi- « nances, prenant pour base l'*acide acétique cristal-* « *lisable dissolvant l'essence de citron ?*

« Faisons remarquer que l'acide sulfurique dilué « pris actuellement pour base de la préparation de la « liqueur Salleron, est sujet à des écarts de force « considérables.

« Ainsi celui qui marque 65°9 à 66° Baumé à la « température de 15° au-dessus de 0 varie de 95,6 à « 99,95 d'acide pur ».

Ce dernier fait, d'après M. Imhoff « expliquerait tout ».

La liqueur de Gay-Lussac, prise comme base de préparation et de titrage de la liqueur acétimétrique Salleron, peut elle varier comme le prétend le Bulletin belge? Nous répondrons que le titre de celle que nous préparons personnellement depuis 1878, n'a jamais changé assez sensiblement pour nous occasionner la moindre des réclamations et pour amener des perturbations dans les transactions commerciales ou fiscales des nombreux intéressés qui l'utilisent journellement.

Nous préparons la liqueur de Gay-Lussac avec les soins les plus minutieux, en concentrant par distillation, pendant 3 heures environ, l'acide sulfurique pur monohydraté du commerce (1) et en utilisant le produit ainsi obtenu et refroidi à 15° C, pour préparer une solution contenant très exactement 100 grammes d'acide sulfurique par litre. Nous opérons sur 10 litres de liquide, nos pesées sont effectuées en tenant compte de la perte de poids dans l'air du volume des poids en laiton et du volume d'acide pesé, notre balance permet de peser 3 kilogrammes, avec une sensibilité de 1/2 milligramme; on voit donc combien toutes les causes d'erreurs sont soigneusement évitées et enfin, comme précaution indispensable, nous conservons chaque fois une certaine quantité de la liqueur précédemment préparée par nous de la même manière prenant, non pas 4 c.c. de cette liqueur et la liqueur acétimétrique alcaline, mais 20 c.c. de liqueur acide et une solution très diluée de soude caustique, ce qui augmente considérablement la précision de la vérification.

Or, le titre comparé des deux liqueurs ne varie jamais d'une manière sensible sur un pareil volume et à plus forte raison sur un volume plus minime.

Enfin, nous envoyons chaque fois à un de nos clients et ami, chimiste d'une grande vinaigrerie de l'Est, dont la compétence scientifique est bien connue et cela depuis 23 ans (depuis 1878), deux flacons de notre nouvelle liqueur acide type qui lui sert à préparer lui-même sa liqueur acétimétrique.

Ce titre est vérifié chaque fois par lui, par comparaison avec une solution d'acide oxalique titrée et par le poids donné en sulfate de baryte.

Le commerce des vinaigres, en France, est tout aussi minutieux et tout aussi exigeant qu'en Belgique et nous sommes convaincus que le chimiste que nous citons, ne laisserait pas passer des différences qu'on nous reproche en Belgique, si elles existaient entre nos deux liqueurs type.

Nous ne lui demanderons pas de nous donner un certificat autorisé que nous pourrions reproduire ici, mais nous sommes persuadé qu'il n'hésiterait pas à joindre ses protestations aux nôtres si on nous obligeait à insister.

(1) Nous ne nous servons jamais de l'aréomètre Baumé pour prendre la densité de nos réactifs, attendu que c'est un instrument rétrospectif (1750), *dont il n'existe aucun étalon sérieux*, et ses indications ne peuvent pas être exactement transformées en densités.

Quant à la préparation de la liqueur acétimétrique, elle est des plus simples, la preuve en est dans la facilité avec laquelle les vinaigriers la préparent eux-mêmes.

« La graduation des tubes acétimétriques ne concorde pas, dit le Bulletin belge. Or, nous gravons notre nom comme garantie de précision sur tous ceux que nous mettons en vente c'est-à-dire que nous revendiquons la précision de la graduation. Il serait intéressant de savoir si tous les acétimètres employés par les membres de l'Association des Vinaigriers Belges ont bien notre maison comme origine et s'il ne s'agit pas, comme nous l'avons constaté nous-même à Bruxelles en 1897, devant des fonctionnaires des administrations des Finances, de tubes acétimètres de fantaisie, ne portant aucun nom de constructeur, véritable article de bazar et de pacotille qui, en France comme en Belgique, sont vendus au rabais par certains industriels peu scrupuleux qui poussent même la mauvaise foi jusqu'à se dire nos dépositaires.

Collaborateur de M. Salleron depuis 1878 et son successeur depuis 1889, nous croyons avoir acquis dans la pratique de notre industrie toute spéciale, tant par les leçons de notre prédécesseur que par nos nombreuses relations avec les savants, les chimistes et les négociants de tous les pays, assez de connaissances scientifiques pour pouvoir soutenir que nous n'avons jamais cessé un seul instant de nous tenir à la hauteur de la réputation justement méritée que s'était faite M. Salleron dans le monde entier.

On nous excusera d'avoir si longuement détaillé notre réponse au Bulletin de l'Association des Vinaigriers Belges; nous souhaitons que la critique qui a été adressée à l'acétimètre créé par Réveil et Salleron, soit scientifique et rien que scientifique, et que les éclaircissements que nous donnons permettent à nos aimables voisins d'obtenir satisfaction et de continuer à se servir dans leurs transactions commerciales et dans leurs déclarations fiscales, d'un instrument qui leur a jusqu'à présent rendu de grands services et qui est généralement employé en France sans qu'on ait jamais eu à s'en plaindre

J. Dujardin suc^r de Salleron.

L'INDUSTRIE DU VERRE DE BOHÊME

Foreign Office Annual Series, n° 2688, *Journ. of. Soc. of Chem. Ind.*

Au Gablonz, la fabrication des bijoux d'imitation, boutons, chapelets, ornements, verre décoré, etc., est en pleine activité et quelque trente mille personnes sont employées dans cette seule branche d'industrie; la production atteint un chiffre de 40 000 000 kilogrammes environ. Près de 180 maisons d'exportation sont engagées dans cette industrie. Le verre coloré et décoré est fabriqué à Haïda et à Steinschönau où 6 000 à 7 000 personnes sont employées. Aux environs de Pilsen, on fabrique les carreaux de vitre. Dans le district d'Eger, près d'Elbogen, la maison Siemiens a installé une manufacture de verre filé.

L'exportation en 1899 s'est élevée à 55 649 tonnes d'une valeur de 2 082 545 livres en 1900, 57 076 tonnes valant 2 150 811 livres.

13514 tonnes ont été envoyées en Allemagne, 11 348 tonnes dans le Royaume-Uni, 2 916 tonnes en Italie; 2 846 tonnes en France; 1 977 tonnes en Suisse.

L'industrie de la porcelaine existe aux environs de Calsbad où sont situées la plupart des usines de l'Autriche.

L'exportation a été, en 1899, de 1 648 tonnes valant 462 218 livres; en 1900, 9 512 tonnes valant 513 587 livres.

L'augmentation du chiffre en 1900 était dû à une exportation plus considérable du verre décoré d'un genre coté plus cher. Les principaux pays importateurs sont l'Allemagne, le Royaume-Uni, l'Italie et la Suisse.

LA BAUXITE
DANS LA NOUVELLE GALLES DU SUD

(*U. S. Cons. Rep*, octobre 1901.)

Des échantillons du minerai ont été soumis à l'analyse et les résultats sont indiqués dans le tableau ci-dessous. Les proportions d'alumine et de fer sont très variables; l'acide phosphorique et l'acide titanique sont toujours présents:

Analyse de bauxite de la Nouvelle-Galles du Sud

Localité	Alumine	Eau	Oxyde de fer	Silice	Chaux	Magnésie	Soude et potasse	Acide phosphorique	Acide titanique
A cinq milles Nord de Inverall	31,43	20,38	27,06	15,01	»	0,4	»	0,34	4,98
Près de Wingello	58,31	32,68	2,85	1,8	»	»	»	0,66	2,4
	35,28	17,81	12,9	29,8	»	»	»	0,19	2,65
	39,82	22,3	20,34	10,3	»	»	»	0,56	5,5
Emmaville :									
Minerai rouge	42,2	23,45	28,91	0,16	0,28	0,37	0,17	0,26	4,75
Minerai de couleur variée	47,84	19,23	13,59	16,4	0,74	0,23	0,2	0,14	1,77
Minerai jaune	28,96	15,51	16,2	35,56	0,5	0,31	0,2	0,05	2,98

PRODUCTION MINIÈRE
AU JAPON EN 1900.

Voici, d'après M. I. Hosoi du bureau impérial des mines, à Tokio, quelle aurait été la production minière au Japon en 1900 :

Or	2 130	kilogr.
Argent	58 953	»
Antimoine brut	81	tonnes
Antimoine raffiné	349	»
Cuivre	25 304	»
Etain	12	»
Plomb	1 877	»
Fer	21 299	»
Graphite	94	»
Minerais de manganèse	1 528	»
Pyrites de fer	16 146	»
Arsenic	5	»
Soufre	14 435	»
Acide sulfurique	932	»

Il y a eu sur 1899 une augmentation sensible en cuivre et en soufre, ce dernier est exporté en grandes quantités sur la côte ouest de l'Amérique.

Le Japon a produit encore plus de 5 millions de litres d'huile de pétrole.

ASPHALTE EN SICILE

En 1900, la Sicile a exporté 74 130 tonnes d'asphalte, dont la majeure partie est allée en Allemagne, aux Etats-Unis et en France.

LES GISEMENTS
DE SULFATE DE SOUDE
DE LA CASPIENNE

Le Ministre de l'agriculture et des terres de la Couronne de l'Empire russe vient d'autoriser l'exploitation des énormes dépôts de sulfate de soude qui se trouvent dans la baie de Kara Bugaz, dans la mer Caspienne.

Ces gisements sont situés en face de Bakou, ils couvrent une étendue de 2 000 milles carrés et on estime qu'ils renferment environ 1 milliard de tonnes de sulfate de sodium.

LE CHARBON EN CHINE

D'après le « Straits Budget », on aurait découvert dans la province de Anhui, près de la capitale méridionale de Nanking, sur le Yangtsé, et à un jour à peine de Shang Haï, un gisement de houille considérable et très facile à travailler. Ce centre carbonifère va être exploité au moyen de capitaux japonais et chinois.

Une petite ligne de chemin de fer doit être créée de Houan Cheng à un petit port sur le Yangtsé. Le capital de la compagnie serait de 5 000 000 de Yens.

L'INDUSTRIE MÉTALLURGIQUE AU MEXIQUE

Le Mexique fournit à lui seul environ 50 % de l'argent produit dans le monde entier. De cette quantité, 90 % sont extraits de minerais de plomb. A peu près 1/4 est raffiné dans le pays même, le reste est emporté à l'état de minerai, mattes, etc. On extrait environ 335 tonnes de mercure par an. Les mines d'or, de cuivre et de plomb sont très florissantes. A Monterey, on a installé une raffinerie de plomb par le procédé Park ; elle peut produire 40 tonnes de métal par jour et elle est accompagnée d'une installation électrolytique pour la réparation de l'or et de l'argent par le procédé Moëbius.

Eng. et Mining Journ., oct. 1901.

L'INDUSTRIE MINIÈRE EN ESPAGNE

En 1900, l'Espagne a produit 91 586 tonnes d'acier Bessemer et 59 048 d'autres acier. On a extrait 2 770 000 tonnes de charbon et importé d'Angleterre et de France environ 2 000 000 de tonnes de charbon ou de coke. La compagnie de Rio-Tinto a produit 35 732 tonnes de cuivre et de nouveaux gisements ont été mis en exploitation à Santander, Palencia et Séville. La production de mercure a diminué sensiblement, 32 237 bouteilles, soit 7 127 bouteilles de moins qu'en 1899. Cette production est environ 50 % de la production totale du globe. Les minerais de zinc et de manganèse sont aussi en diminution sur 1899.

Min. and Met., oct. 1901.

LA MINE D'OR DE MORRO-VELHO AU BRÉSIL

Cette mine, une des plus importantes du monde entier, produit annuellement 7 à 8 000 000 de francs d'or. Le minerai est finement moulu puis amalgamé, le résidu de l'amalgamation est traité par le procédé dit *à l'oxygène*, procédé qui a été trouvé en expérimentant sur ces minerais et breveté par Wilder et Chalmers. On prétend qu'il donnerait de meilleurs résultats que le procédé au cyanure ou au chlore.

DÉPOTS D'ANTIMOINE DANS LA NOUVELLE ÉCOSSE

On a repris récemment l'exploitation de dépôts de minerai d'antimoine découverts en 1882 dans le comté de Hants. Le gisement est constitué par deux veines de stibine, l'une d'elle est visible à la surface du sol sur une distance de plus de 400 mètres. L'épaisseur atteint parfois jusqu'à 2 mètres. A la surface, le minerai s'oxyde et se transforme en kermésite ou valentinite ; il est parfois associé au mispickel, à la pyrite de fer et à la galène. On trouve toujours un peu d'or, dont la quantité paraît varier avec la teneur en antimoine. La St-Helens Metal Recovery Co se propose de traiter 600 tonnes par mois, elle a consenti à acheter des minerais ne renfermant même que 12 % d'antimoine et paiera 75 % de l'or y contenu.

Un échantillon de minerai renfermant 41,13 % d'antimoine contenait 186 dollars d'or par tonne de 2 000 livres.

Imp. Inst. J., nov. 1901.

UN NOUVEAU « TRUST »

D'après notre confrère « Chemist and Druggist », il se serait récemment formé un trust pour régulariser le prix de l'aluminium et chercher d'un commun accord de nouveaux débouchés pour ce métal. Les signataires de cette convention seraient la Pittsburg aluminium Co, la Société de Neuhausen, la Société des usines de Baden, la Société de Lend en Autriche et « The British aluminium Co » d'Angleterre.

ACIERS AU NICKEL

Les caractéristiques industrielles de ces aciers sont une ténacité et une élongation remarquable, ce qui leur permet de subir des déformations que les aciers ordinaires ne pourraient supporter sans ruptures. Le magnétisme de ces alliages varie avec la température, ce qui pourra peut-être permettre de les utiliser comme indicateur magnétique de température. La dilatation par la chaleur diminue rapidement au fur et à mesure que la quantité de nickel augmente. Avec un alliage à 36 % de nickel, elle n'est plus que 1/13 de celle du métal et du fer. Enfin, ces alliages résistent à la corrosion bien mieux que tout autre acier ordinaire.

Eng. mag., 1901.

PRODUCTION DE CHARBON EN 1900

En 1900, l'Angleterre a produit 225 181 000 tonnes de charbon, d'une valeur de 304 140 000 francs environ ; l'Allemagne 109 225 000, d'une valeur de 120 490 000 ; la France 32 587 000, la Belgique 23 352 000 et les Etats-Unis 245 422 000. La production en 1900 a augmenté dans tous les pays du globe. De la production totale, l'Angleterre fournit 1/3 environ et l'Angleterre et les Etats-Unis environ les 3/4. L'Angleterre exporte à peu près 1/5 de sa production. Le prix sur le carreau de la mine pour 1900 a été de 13 fr. 50, alors qu'il n'était que de 9 francs en 1899, et de 7 fr. 60 en 1898.

Aux Etats-Unis, ces prix étaient de 6 fr. 40 en 1900, 6 francs en 1899 et 5 fr. 75 en 1898.

PETITES NOUVELLES

La Société des Ingénieurs Civils de France et les Prix Henri Schneider.

A l'occasion de l'Exposition Universelle de 1900, la famille de M. Henri Schneider, le grand industriel, a fait don à la Société des Ingénieurs Civils de France, et conformément aux volontés qu'en avait exprimé M. Henri Schneider avant sa mort, d'une somme relativement considérable.

Cette donation a été faite en vue de distribuer, par les soins de ladite Société, 7 prix de 5 000 francs chacun pour les 7 catégories ci-dessous, chaque prix de 5 000 francs étant destiné à récompenser l'auteur de l'ouvrage, publié en France depuis une période de 40 ans, écrit ou traduit en français, jugé par la Société des Ingénieurs Civils de France, le plus utile au développement, en France, de la branche d'industrie faisant l'objet de la catégorie du prix.

Ces sep catégories sont relatives :

La 1re à la métallurgie ;
La 2me aux mines ;
La 3me à la construction mécanique ;
La 4me aux grandes constructions métalliques ;
La 5me aux constructions électriques ;
La 6me aux constructions navales ;
La 7me à l'artillerie et aux défenses métalliques de terre et de bord.

Les auteurs d'ouvrages répondant aux conditions du règlement ci-après, et qui désirent concourir, sont priés d'envoyer les ouvrages en question à la Société

des Ingénieurs Civils de France, 19, rue Blanche, *avant le 1er juillet prochain, dernier délai.*

Il leur sera accusé réception des dits ouvrages qui, s'ils le désirent, leur seront rendus, après la clôture du concours (1).

(1) Les lettres et envois doivent être ainsi libellées : Société des Ingénieurs Civils de France (Prix Henri Schneider), 19, rue Blanche, Paris.

CONDITIONS RÉGISSANT L'INSCRIPTION DES OUVRAGES POUVANT CONCOURIR

Article premier

Tout ouvrage doit, pour être inscrit :

1° Avoir contribué, soit par la théorie, soit par la

pratique, au développement de la branche d'industrie faisant l'objet de la catégorie du prix correspondant ;

2° Dater au plus de 1860 ;

3° Avoir été écrit en français ;

4° Avoir été publié en France ;

5° Si c'est un ouvrage étranger, avoir été traduit en français et la traduction publiée en France.

Article deuxième

1° L'auteur devra être vivant ;

2° Aucun ouvrage d'auteur décédé ne sera inscrit, même si la publication en français avait été fait par les membres de la famille ou par le traducteur encore vivant ;

3° Le traducteur, en aucun cas, n'est considéré comme pouvant remplacer l'auteur.

Article troisième

1° Sera inscrit, sous les deux conditions précédentes tout ouvrage de *théorie* ou de *pratique* répondant aux conditions suivantes :

2° *Ouvrage théorique.* — La théorie devra être suffisamment complète, et son exposé tel que les conséquences en découlant, auront pu être mises immédiatement en application ;

3° *Ouvrage pratique.* — Les procédés, étudiés et décrits devront avoir produit dans la branche correspondante, un perfectionnement important ayant développé cette industrie.

Le Propriétaire-Gérant : Dr G. Quesneville.

Saint-Amand (Cher). — Imp. Bussière.

Saint-Amand (Cher). — Imprimerie Littéraire et Scientifique, Bussière

JUILLET 1902

LE MERCURE SCIENTIFIQUE

MÉMORIAL DE CHIMIE INDUSTRIELLE, DE PHARMACIE ET D'HYGIÈNE

(COMPLÉMENT DU *MONITEUR SCIENTIFIQUE*)

Prix du numéro : 50 c. — Pour un an, France : 5 fr. — Etranger : 6 fr.

Direction et Administration : 12, rue de Buci, Paris.

SOMMAIRE

DU

NUMÉRO DE JUIN 1902

DE LA

MÉDECINE SCIENTIFIQUE

Prix : Pour un an, France, 6 fr. — Etranger, 7 fr.
Pour les abonnés du *Moniteur Scientifique*, 5 fr.

DIRECTEUR :
G. QUESNEVILLE
DOCTEUR ÈS SCIENCES, DOCTEUR EN MÉDECINE
Professeur agrégé à l'Ecole de pharmacie

SOMMAIRE

DU

NUMÉRO DE JUILLET 1902

DU

MERCURE SCIENTIFIQUE


MANUFACTURE DE CAOUTCHOUC
Michelin et Cie
Barbier & Daubrée 1832 - J.G. Bideau & Cie 1867
CLERMONT-FERRAND
Caoutchouc durci
Courroies de Transmission
NOTRE MAISON FABRIQUE SPÉCIALEMENT DEPUIS 1832
des Caoutchoucs de Première Qualité pour l'Industrie

PRODUCTION ET CONSOMMATION DE PIERRE LITHOGRAPHIQUE

(*The Engineering and Mining Journal.*)

La pierre lithographique est une belle pierre calcaire, compacte, homogène, qui peut être, soit un carbonate de chaux pur, soit un calcaire dolomitique.

Quoique la pierre à chaux soit une des roches les plus communes, on ne connaît guère que quelques localités où elle soit de qualité suffisante pour convenir aux usages lithographiques. C'est ainsi que, malgré l'énorme quantité de pierre à chaux qu'on sait exister aux Etats-Unis, toute la pierre lithographique employée dans ce pays est, en réalité, importée.

On ne se rend guère compte, en général, de la véritable valeur de la pierre lithographique et de l'extension de cette industrie ; beaucoup pensent que cette pierre atteint des prix fabuleux et que le marché est très important. Sous bien des rapports, c'est le contraire qui est vrai et la consommation annuelle est inférieure comme valeur à 100 000 livres sterling. Rien que par la faible quantité employée, on comprend facilement que les producteurs ne retirent pas de grands bénéfices et que le marché appartient à quelques entreprises qui travaillent de concert. Nous devons mentionner toutefois que le prix total de la consommation annuelle, tel que nous venons de l'indiquer, est celui de la pierre prise au lieu d'expédition et ne comprend pas le fret maritime et les autres frais. Le prix, pour la consommation aux Etats-Unis, est probablement le double de celui que nous avons donné.

Un certain nombre de pierres supposées lithographiques, extraites, dit-on, dans ce pays, ont été envoyées à la section de gravure de l'Institut géologique pour y être examinées. Quelques-unes paraissaient promettre de bonnes pierres, mais, d'une manière générale, on ne donnait aucune indication ni sur la localité d'origine, ni sur l'étendue du gisement. De plus, les échantillons étaient ordinairement des morceaux très petits, irréguliers, impropres à être examinés et il était impossible de juger de leur valeur par des essais pratiques.

Des enquêtes et des recherches auxquelles on s'est livré, il résulte qu'il y a des carrières de pierre lithographique dans l'Alabama, l'Arizona, la Californie, le Colorado, le Dakota méridional, la Géorgie, l'Illinois, le Kentucky, le Missouri, la Névada, le Tennessee, le Texas et l'Utah.

L'exploitation de ces carrières avait déjà pris une légère extension et, dans certains cas, celles qui auraient donné un rendement satisfaisant ont subi un sérieux dommage par suite de fortes explosions qui ont réduit les chances de découvrir des pierres de dimensions favorables et ont probablement hâté l'abandon des propriétés. La plupart de ces carrières n'ont pas été exploitées, par suite de l'insuffisance des moyens de transport qui auraient fait craindre que les pierres ne pussent supporter la concurrence de prix avec les pierres allemandes. Nous n'avons, en général, que des données incertaines sur les conditions de location de ces carrières ; on ne connaît guère autre chose que le nom de l'Etat où elles sont situées.

A. Custer. S. II, sont les carrières de la « Black Hills Porcelain Clay and Marble Company ».

Des échantillons de la pierre ont été examinés et paraissent posséder de remarquables propriétés lithographiques. Elle existe, dit-on, en grande quantité, mais jusqu'ici n'a été exploitée d'aucune manière.

La carrière la plus importante qu'on ait ouverte jusqu'ici est peut-être celle de Brandenburg, Meade County, Ky, exploitée d'après des méthodes pratiques par la « American Lithographic Stone Company ». La couche de calcaire qui fournit la meilleure pierre est presque horizontale et d'une épaisseur de 3 pieds environ.

On enlève les couches superposées situées au-dessus par un procédé facile et économique et on dispose d'excellents moyens naturels pour le placement des matériaux de rebut, ce qui est un facteur important dans le prix de revient de la production.

Cette carrière ne produit pas de pierre jaune. Son rendement total consiste en une pierre gris bleu de bonne qualité pouvant servir de base à la gravure et à l'impression pour certains genres de travaux. On a obtenu des pierres de dimensions aussi grandes qu'il était nécessaire et, sous quelques rapports, ce produit supporte favorablement la comparaison avec celui des carrières allemandes. Ces pierres sont actuellement sur le marché ; certaines sont employées dans les maisons de gravure de l'Ouest et du Sud-Ouest où l'on en dit du bien.

La carrière de Brandenburg est peut-être la première à développer et la seule en pleine exploitation dans ce pays.

Il n'est nullement improbable qu'il n'existe aux Etats-Unis beaucoup de localités où l'on puisse rencontrer une pierre calcaire susceptible de convenir aux usages lithographiques ; mais pour soutenir sans difficulté la concurrence avec la pierre allemande, il faut qu'on puisse l'extraire en quantité suffisante, l'exploiter économiquement et avoir des facilités de transport.

Le rendement des carrières allemandes n'est pas limité à la pierre lithographique, il existe des produits secondaires qui ajoutent au revenu de la carrière.

Si l'on pouvait s'assurer, dans ce pays, un marché pour les produits secondaires des carrières de pierre lithographique, on n'aurait pas de peine à faire des propositions avantageuses. Il faut, toutefois, se rappeler que le marché de ces pierres est limité et qu'aussitôt que la concurrence entrera en jeu, le prix se trouvera notablement réduit, car celui de la pierre allemande pourra être considérablement abaissé sans que l'industrie cesse d'être prospère.

La production d'une ou deux vastes carrières intelligemment exploitées suffirait aux besoins de ce pays et pourrait même entrer en concurrence sur les marchés étrangers.

La principale source de production de pierre litho-

graphique est à Solnhofen, en Bavière (Allemagne).

Il y a des années que ces carrières suffisent à la demande des États-Unis ; mais on dit qu'elles commencent à ne plus donner satisfaction, non seulement sous le rapport de la qualité, mais aussi parce qu'on n'est pas certain que la production pourra répondre aux besoins de la consommation.

Cette dernière plainte dans le monde lithographique peut être attribuée à l'abaissement de la production dans les carrières de Solnhofen, et, d'autre part, à la demande d'un nombre plus considérable de pierres. Quelle qu'en soit la cause, les commandes de pierre allemande faites dans ce pays n'ont pas été exécutées avec la rapidité désirable. Ces faits tendent à stimuler les efforts en vue de découvrir des gisements avantageux de pierre lithographique aux Etats-Unis.

On a commencé récemment à exploiter une carrière de pierre à chaux, à Harvey Township dans le comté de Peterboro, Ontario (Canada) ; les échantillons de la pierre examinée ont montré d'excellentes propriétés lithographiques. Une compagnie par actions est en train de se former pour développer cette exploitation.

Comme on le sait, la pierre calcaire est de composition très variable allant de la chaux pure à la chaux riche en magnésie (dolomie) ; la composition de la pierre lithographique présente les mêmes différences. Dans le tableau ci-dessous sont indiquées les analyses de pierre lithographique provenant de Brandenburg, Ky et de Solnhofen (Bavière) ; ces analyses ont été faites au laboratoire chimique de l'Institut géologique des Etats-Unis.

Insoluble dans l'acide chlorhydrique	Kentucky	Bavière
Silice SiO^2	3,15	1,15
Oxyde de fer et d'alumine ($AlFe\ 2\ O^3$)	0,45	0,22
Chaux	44,76	53.80
Magnésie MgO	Néant	Néant
Soluble dans l'acide chlorhydrique		
Alumine Al^2O^3	0,13	0,21
Oxyde de fer FeO	0,31	0,26
Magnésie MgO	6,75	0,56
Chaux CaO	44,76	53,80
Soude Na^2O	0,13	0,07
Potasse K^2O	0,13	0,07
Eau hygroscopique H^2O	0,41	0,23
Eau de composition H^2O	0,47	0,69
Anhydride carbonique CO^2	43,06	42,69
Anhydride sulfurique SO^3	Néant	Néant
Total	99,71	99,90

On verra d'après les analyses ci-dessus que la pierre bavaroise est un calcaire à peu près pur, tandis que celle du Kentucky est dolomitique et renferme 6,75 % de magnésie.

On n'a pas encore tranché la question de savoir si c'est le calcaire pur ou dolomitique qui constitue la meilleure pierre lithographique, car jusqu'ici on n'a employé que le produit bavarois. L'introduction d'une dolomie lithographique éveillera l'intérêt sur les résultats que donnera la comparaison avec les pierres calcaires plus pures.

Un fait intéressant que les recherches de l'écrivain ont mis en lumière est l'emploi, dans des limites restreintes, de plaques d'onyx pour les usages photographiques dans certaines villes de l'Ouest.

On les extrait près de Salt Lake City, dans l'Utah. Les opinions diffèrent un peu quant à leur utilité, mais il est reconnu que lorsqu'il s'agit d'une longue suite d'impression à sec sur du papier dur, ces onyx rendent plus de services que la meilleure qualité de pierre importée.

La préparation de la pierre pour les usages lithographiques dépend en grande mesure de l'intelligence et des préjugés de l'opérateur ; la couleur et les caractères particuliers de l'onyx, qui sont nettement différents de ceux de la pierre lithographique bien connue, empêcheront un peu que son emploi ne soit adopté d'une manière générale. L'introduction de cette pierre constitue une phase intéressante dans la recherche d'une pierre lithographique indigène ou d'une pierre qui puisse lui servir de succédané.

Les plaques de zinc et d'aluminium, surtout ces dernières, sont d'un usage très répandu pour remplacer la pierre lithographique et donnent des résultats satisfaisants pour certains genres de travaux. Malgré que leur introduction soit relativement de date récente, elles exercent une sérieuse influence sur le marché des pierres lithographiques.

Jusqu'à l'année dernière ou jusqu'à la précédente, il n'y a pas eu de production indigène de pierre lithographique et, pendant toute l'année 1900, toute la production était fournie par la carrière de Brandenburg, Kentucky. Les chiffres actuels ne se trouvent que dans des statistiques individuelles qui ne sont pas communiquées.

L'importation des pierres lithographiques présentent des variations considérables d'une année sur l'autre ; elles sont dues, au moins dans une certaine mesure, à l'état des affaires dans le monde industriel. De 1880 à 1889 inclusivement, les importations se sont élevées à 878 132 livres, et de 1890 à 1900 inclusivement, à 874 560, c'est-à-dire qu'elles ont à peine varié pendant ces deux périodes décennales. De 1890 à 1894, les importations ont été de 486 707 livres sterling et, de 1895 à 1899, de 387 853 livres sterling seulement, soit un abaissement de près de 100 000 livres sterling. Cet abaissement est probablement dû à la dépression des affaires et en partie à l'emploi des plaques de zinc et d'aluminium qui ont remplacé les pierres lithographiques.

Il n'y a aucun accroissement marqué dans le chiffre des importations pour 1899 (86 695 livres sterling) sur celui de 1898 (60 522 livres sterling). Le total des importations pour 1900 a été de 54 134 livres sterling, soit à peu près le même que pour 1899.

La valeur des pierres varie, selon la qualité et les dimensions, depuis 3 1/2 cents la livre pour les pierres de 16 × 22 pouces jusqu'à 17 cents pour les pierres de 43 × 64 pouces. Ces prix concernent les « pierres jaunes de choix » comme celle qu'on emploie pour

les travaux d'impression à la Section géologique.

Les pierres « grises » et « bleues » atteignent un prix considérablement plus élevé.

DÉTERMINATION DU PHOSPHORE
ET DU SOUFRE DANS L'ACÉTYLÈNE ET AUTRES GAZ COMBUSTIBLES

Par **Eitner et G. Keppeler**.

J. für Gasbeleucht., 1901, 44 [30] 548-542.
Journal of the Society of Chemical Industry.

Les auteurs estiment que la méthode de Wilgerodt pour doser le phosphore et les composés du soufre dans l'acétylène par l'oxydation par l'eau de brome (*Journ. of the Soc. of Chem. Ind.*, 1896, 188) est incommode, à cause de l'énorme consommation de brome qu'exige la conversion de l'acétylène en tétrabromure. La méthode de Lunge et Cederkrentz (*Journ. of Soc. of Chem. Ind.*, 1897, 1046), qui consiste à faire passer l'acétylène dans une solution d'hypochlorite de soude est commode, mais Ahrens a constaté que l'acétylène qui avait été traité par cette solution renfermait encore une certaine quantité de phosphore dont il a décelé la présence au moyen de permanganate de potasse (*Journ. Soc. Chem. Ind.*, 1899, 819).

Les auteurs estiment que la méthode qui consiste à oxyder la totalité du phosphore et des composés du soufre par le permanganate est impraticable, parce qu'il faut aussi oxyder l'acétylène et qu'un volume énorme de solution de permanganate est par conséquent nécessaire. La détermination de petites quantités de phosphore et de soufre devient alors difficile.

Les auteurs ont modifié la méthode de Drehschmidt pour la détermination du soufre dans le gaz de charbon par la combustion, afin de la rendre applicable à la détermination du phosphore et du soufre dans l'acétylène. On brûle le gaz dans un petit chalumeau qu'on alimente d'oxygène à raison d'environ 10 litres par heure, de manière à produire une flamme non lumineuse ; les produits de la combustion dilués au moyen d'un peu d'air accessoire qu'on laisse arriver jusqu'à la flamme, sont recueillis à l'intérieur d'un ballon en verre où ils sont aspirés à l'aide de tubes d'absorption Liebig.

La première série de dix boules contient seulement de l'eau ; une seconde série contient de la solution d'hypobromite de soude ; à la suite vient un tube d'absorption vide de Péligot ou de Volhard qui sert à retenir les gouttelettes de liquide qui auraient pu être projetées.

Le volume d'acétylène consommé est mesuré exactement au moyen d'un compteur expérimental où la saumure concentrée, préalablement saturée d'acétylène, provenant de la même source, est employée comme liquide condenseur. Après avoir brûlé un volume convenable d'acétylène — 20 à 25 litres suffisent ordinairement — le ballon de verre où l'acide phosphorique s'est déposé est retourné et rempli d'eau très chaude renfermant de l'acide chlorhydrique qu'on y laisse toute la nuit. Le contenu est alors concentré dans une capsule de porcelaine et l'on ajoute de l'ammoniaque et du carbonate d'ammoniaque. On filtre ensuite le liquide pour enlever la silice etc., et on ajoute le filtrat au liquide qui résulte du contenu et des eaux de lavage de l'appareil d'absorption après les avoir fait bouillir avec de l'acide chlorhydrique pour éliminer l'hypobromite, rendus ammoniacaux et filtrés. Après refroidissement, l'acide phosphorique est déterminé en précipitant par le mélange de magnésie et le résultat permet de doser l'acide sulfurique du filtrat acidifié en précipitant par le chlorure de baryum.

Les auteurs ont été conduits par leurs recherches à constater que tout l'acide phosphorique produit par la combustion restait dans le capuchon de verre et dans la première série de boules, tandis que grâce à l'hypobromite de la seconde série de boules, tout l'acide sulfurique formé se trouvait retenu.

Ils ont fait parallèlement des déterminations de phosphore sur quatre différents échantillons d'acétylène par la méthode que nous venons d'indiquer et par celle de Lunge et Cederkrentz et ils ont trouvé que la première donnait toujours des résultats plus élevés. Ils ont alors fait passer l'acétylène dans de l'hypochlorite de soude, ainsi que l'indiquaient Lunge et Cederkrentz, recueilli le gaz ainsi traité et déterminé le phosphore qui s'y trouvait encore par la méthode de combustion.

Quatre séries d'analyses faites sur différents échantillons d'acétylène ont donné les résultats suivants :

	Grammes de Phosphate par mètre cube d'acétylène			
	1	2	3	4
Retenus par l'hypochlorite.	0,21	0,29	0,21	0,40
Trouvés, par combustion, dans le gaz qu'on a fait passer dans l'hypochlorite	0,20	0,21	0,31	0,07
Total	0,41	0,81	0,46	0,47

En conséquence, les auteurs estiment que la méthode de combustion par l'oxygène est plus exacte et plus commode que les anciennes méthodes de dosage des composés de phosphore dans l'acétylène.

Le procédé est également applicable aux autres gaz, tels que le méthane (qui provient du carbure d'aluminium) ou aux liquides combustibles avec lesquels l'air, ou mieux, l'hydrogène peut être carburé.

DÉPOTS D'OR DANS LA CAROLINE

Bien qu'on ait extrait dans les dernières cinquante années pour environ 125 millions d'or de ces gisements, on a cessé aujourd'hui de les exploiter. Ni l'extraction, ni le traitement des minerais ne se faisaient dans de bonnes conditions. Une partie de

l'or est à l'état de poudre fine ou de flocons, on en trouve aussi dans des pyrites qu'il faudrait griller. Le grillage coûterait 3 francs la tonne, mais permettrait d'extraire 90 % de l'or au lieu de 60. La méthode au cyanure devrait aussi être appliquée.

Eng. and Mining Journal, oct. 1901.

MINERAI DE COBALT
DANS L'ÉTAT DE JALISCO (MEXIQUE)

Dans une mine voisine de Saint-Sébastien, où l'argent se rencontre à l'état de tellure, on vient de trouver du quartz bleu, renfermant 1/2 % environ de cobalt à l'état de sulfure et accompagné d'environ la même quantité de sulfure de fer.

L'INDUSTRIE ÉLECTROCHIMIQUE
ET ÉLECTROMÉTALLURGIQUE EN FRANCE

On ne compte en France que cinq raffineries de cuivre produisant ensemble 9 tonnes de cuivre électrolytique par jour.

A la Praz, on utilise 5 000 chevaux à la production d'aluminium par le procédé Héroult.

Péchyney et Cie, à Saint-Michel, utilisent 4 000 chevaux à la production d'aluminium et autres produits électrochimiques. En 1900, la production a dépassé 1 000 tonnes.

Les chlorates sont fabriqués à Saint-Michel par le procédé Gall et Montlaur depuis 1893 ; on électrolyse des chlorures alcalins avec des électrodes de platine à une température suffisante pour qu'il se forme des chlorates.

Depuis 1897, la compagnie Corbin, à Chedde, Haute-Savoie, fabrique également des chlorates ; en 1900, elle en a produit environ 4 500 tonnes avec 9 000 chevaux.

L'industrie du carbure de calcium s'est développée en France plus que partout ailleurs. On compte vingt-six installations disposant en tout de 5 000 chevaux.

Le chlore et les alcalis n'ont pas fait grand progrès. Le procédé Hulin, qui fut mis en exploitation près de Grenoble, en 1899, avec 2 600 chevaux, ne paraît pas avoir tenu ce qu'il promettait. La Compagnie générale d'électrochimie emploie 1 500 chevaux à Lamotte (Oise) et se dispose à exploiter cette année le procédé Puthenin-Chalandre.

Différents alliages sont obtenus au four électrique à la Praz, Clavaux, Bozel et Saint-Michel.

L'ozone est fabriqué par les producteurs de vanilline et d'héliotropine. L'ozoniseur Verley est employé à Courbevoie, L'industrie textile emploie quelquefois l'électrolyse pour la production de liquides décolorants ; l'appareil Corbin est employé sur une grande échelle à Lancey, Isère.

Elec. Rev., nov. 1901.

RARETÉ
DES SOURCES DE PRODUCTION
DE L'ÉTAIN

Notes and Comments.

Dans une des récentes publications émanées de l'Institut géologique d'Australasie, l'auteur appelle l'attention particulière sur ce fait singulier, bien connu des métallurgistes, pour peu qu'ils soient experts en la matière, à savoir que l'étain, est parmi les métaux d'un emploi courant, celui qui est le moins répandu sur la surface du globe. Sous ce rapport, il est intéressant de le comparer à l'or dont les gisements connus, susceptibles d'exploitation, couvrent une surface de 1 500 000 milles carrés, tandis que les gisements d'étain exploitables sont limités à une surface inférieure à 125 000 milles carrés ; d'où il ressort que, pour un mille carré de sol produisant l'étain il existe 132 mille carrés de territoire produisant l'or. Bien plus, tandis qu'il existe à peine un pays au monde d'où l'on ne puisse tirer de l'or et dans des conditions avantageuses ou duquel on n'en ait tiré autrefois, il n'y a probablement, à l'heure actuelle, pas plus d'une douzaine de districts dans le monde d'où l'on puisse tirer l'étain.

Les gisements d'étain du comté de Cornouailles, célèbres dans l'histoire comme source de production de l'étain phénicien et qui, jusqu'ici, ont, sans discontinuer, fourni d'immenses quantités de ce métal, sont pratiquement épuisés ; on peut en dire autant de la situation des gisements de Bohême, de Toscane, de l'Italie méridionale et des Pyrénées.

Dans l'immense territoire asiatique, on ne connaît que deux districts où existent des gisements d'étain susceptibles d'être exploités ; à savoir, le district de Hunan en Chine et la colonie des Straits et principautés adjacentes ; c'est dans ce dernier que, depuis des années, on obtient la plus grande quantité de métal et de beaucoup.

Jusqu'ici on n'a pas découvert en Afrique de gisement qui vaille la peine d'être exploité. Il n'existe pas actuellement dans l'Amérique du Nord une seule mine d'étain en exploitation, quoique on ait parlé de gisements donnant des espérances situés dans au moins trois localités, à une distance considérable les unes des autres, à savoir : la Virginie, la Dakota et la Californie ; ceux-ci se sont montrés improductifs.

Au Mexique, on sait qu'il existe des gisements importants dans la province de Durango qui, lorsqu'on aura établi des moyens de transport, constitueront un sérieux accroissement dans la production du monde. Actuellement, cependant, ils restent inexploités. Le Brésil, la Bolivie et le Pérou dans l'Amérique du Sud ont des gisements d'étain qui rapportent ; mais jusqu'ici le rendement est relativement faible et se trouve limité aux deux Etats que nous venons de nommer.

Enfin, l'Australasie est une source de production d'étain d'une importance considérable ; les gisements ont été récemment découverts en Australie et à la

Nouvelle-Zélande. Le rendement n'est encore actuellement que le dixième de celui des Etablissements des détroits, mais il augmente régulièrement.

PLOMB, CUIVRE ET ZINC,

PRIX DEPUIS 1885.

(*Broken Hill Prop. Co. Rep.*, 1901.)

Le tableau ci-dessous montre les variations de prix des métaux depuis 1885 :

Année se terminant au 30 novembre	Plomb espagnol mou la tonne		Cuivre GM. Bs la tonne		Zinc O. Bs la tonne	
	Prix le plus élevé	Prix le plus bas	Prix le plus élevé	Prix le plus bas	Prix le plus élevé	Prix le plus bas
	£	£	£	£	£	£
1885	12 1/4	10 1/2	48	40	21 1/4	19
1886	13 1/4	12 1/4	42	39	21 1/4	20
1887	14 1/2	11 3/4	67	38	25 1/4	20 3/4
1888	15 1/2	12 1/4	89	75	25 1/4	21 3/4
1889	14 1/4	12 1/4	78	38	25 1/4	21 3/4
1890	14 1/4	12 1/2	60	47	28 1/2	23 3/4
1891	13	11 3/4	55	45	26	22 1/4
1892	11 1/4	10	48	44	22 3/4	20 1/2
1893	10 1/4	9 1/4	47	42	20 1/2	17
1894	10	9	43	38	18 1/4	15 3/4
1895	11 3/4	9 1/2	47	39	20	14 3/4
1896	11 3/4	11	49	41	19 1/2	16 3/4
1897	14 1/4	11 1/2	52	47	20 1/4	18 1/4
1898	14 1/2	12 1/4	57	48	25	18
1899	17 1/2	13	78	58	28 1/2	19 3/4
1900	17 7/8	16	79	68	22 1/2	18 5/8
1901 (6 mois)	16 5/8	12 1/16	73	67 3/4	19	16

LE BORATE DE CHAUX

D'ANTOFAGASTA (CHILI)

(*Foreign Office Annual Series*, n° 2700.)

Les exportations ne concernent que le nitrate' l'argent, le cuivre et le borate de chaux.

En 1900, on a expédié d'Antofagasta 18 000 tonnes de borate de chaux, dont 12 000 à 13 000 tonnes sont allées en Allemagne, et 5 000 à 6 000 tonnes dans les ports anglais.

Le gisement de borate d'Ascotan, à l'intérieur de la province d'Antofagasta, est considéré comme le plus considérable et le plus productif du monde entier.

Le tableau suivant indique le rendement approximatif de ce gisement pendant l'année 1900 par rapport à celui de 1899.

Expéditions faites d'Antofagasta provenant du gisement d'Ascotan

A.	Quantité	
	1899	1900
	Tonnes	Tonnes
Liverpool	2 000	1 900
Hambourg	4 900	9 020

Les produits provenant des autres gisements ont été expédiés comme suit :

A.	Quantité	
	1899	1900
	Tonnes	Tonnes
Liverpool	3 000	800
Hambourg	5 000	2 000

INDUSTRIE DE LA PULPE DE BOIS

(*Notes and Comments*, janvier 1902).

Depuis longtemps, c'est-à-dire depuis la grande impulsion donnée à l'industrie du papier par la découverte des nombreux usages auxquels on pouvait l'employer en dehors de l'écriture, les gens compétents n'ont cessé de rechercher de nouvelles applications. On peut en dire autant des déchets, c'est-à-dire la pulpe de déchets que les procédés chimiques transforment en papier. Puis vient un procédé par lequel la pulpe de bois est moulée sous une grande pression et colorée à l'état mou pour donner des effets riches et variés dans les lambris et les chambranles, tandis qu'on lui donne toute la résistance que doit avoir une porte. Il en est de même des petits tasseaux, des cadres moulés et des balustrades moulées en creux, dans lesquels se trouve incorporé un ciment imperméable à l'eau et qui sont censés être à l'épreuve des intempéries tout aussi bien que la terre cuite. Il est facile de concevoir le bel avenir réservé à cette branche d'utilisation des déchets, si l'on considère l'usage qu'on fait de la terre cuite dans les grandes constructions en charpente en fer, qu'on voit chaque jour s'élever dans les grandes villes.

La pulpe, moulée pour recouvrir l'acier et les charpentes en fer devient presque, sinon tout à fait ininflammable et, sous ce rapport, elle dispute la place à la terre cuite pour les usages de ce genre, car on peut la façonner en corniches élégantes et soignées, en enveloppes protectrices et ornementales et les travaux ainsi exécutés reviennent moins cher que ceux où l'on emploie la terre cuite. Elle est susceptible d'un fini si artistique que l'emploi général de la pulpe de bois dans les arts décoratifs, qui est déjà bien fréquent, n'est qu'une question de temps.

Les applications de la pulpe de bois sont presque illimitées et se multiplieront rapidement, car le bois de pin devient de plus en plus rare. L'industrie de la pulpe de bois est aussi un grand bienfait pour ceux qui possèdent de grandes quantités de bois de sapin et d'épicéa supposés jusqu'ici sans valeur parce qu'ils étaient de trop petites dimensions pour être débités ; des bois de même espèce qui abondent dans certaines parties du Nord et qui couvrent des vastes plaines dans le Canada septentrional et occidental ont été ainsi utilisés et le seront encore pendant bien des générations. (*The Manufacturer*).

L'ÉTAIN
DANS LES ÉTABLISSEMENTS DES DÉTROITS

(*Bd of Trade J.*, septembre 1901).

PERAK

Le tableau suivant montre le total et la valeur des exportations de l'étain métallique pendant les cinq dernières années.

Année	Quantités		Valeur moyenne le picul	Valeur totale
	Tonnes	Piculs	Dollars	Dollars
1896	22 811	383 227	33,20	12 339 909
1897	20 949	351 945	36,09	12 701 695
1898	20 061	337 025	42,97	14 177 101
1899	18 960	318 526	72,52	23 099 506
1900	21 166	355 589	74,15	26 032 000

Les impôts payés ont été de 3 570 631 dollars contre 3 073 440 dollars en 1899. Cet accroissement est dû au prix élevé de l'étain pendant l'année, grâce auquel on a pu rouvrir les champs abandonnés qui ne rapportaient plus, par suite des prix antérieurs, et aussi à l'augmentation de la population minière. Tout arrêt dans l'industrie minière ne provient pas de l'épuisement des mines.

SELANGAR

Le prix de l'étain s'est maintenu assez élevé en 1900 et la quantité de métal exporté a été bien plus considérable qu'en 1899. Le poids total en 1900 a été de 269 490 piculs (16 041 tonnes), soit un excédent de 14 791 piculs sur le rendement de 1899.

118 076 piculs ont été envoyés sous forme d'étain fondu et 151 414 piculs sous forme de minerai ; le premier de ces chiffres accusant un accroissement et le dernier une diminution, par rapport aux chiffres correspondants de l'année 1899.

Les droits d'exportation ont rapporté la somme de 2 695 828 dollars. En 1899, ils avaient, produit 2 481 701 dollars, de sorte que l'excédent pour l'année 1900, a été de plus de 214 000 dollars.

Le montant du revenu produit par cet impôt en 1900 a été supérieur de plus du double à celui de 1898, où il s'est élevé à 1 347 258 dollars.

Le prix de l'étain exporté a été, sur les marchés, de 30,02 doll. le bhara de 3 piculs.

L'augmentation de rendement du métal s'explique probablement par le nombre plus grand d'ouvriers qu'on a pu employer par rapport à l'année 1899.

NEGRI SEMBILAN

Le prix moyen de l'étain, qui était de 71,81 doll. le picul en 1899, s'est élevé à 74,19 doll. en 1900, et une population toujours croissante a été attirée vers les champs d'étain. Les droits d'exportation ont atteint la somme de 692 519 doll., soit 135 586 dollars de plus qu'en 1899. Le total de métal exporté a été de 5 338 424 dollars, contre 4 245 285 en 1899.

PAHANG

Le poids total de l'étain exporté en 1900 a été de 15 728 piculs, contre 13 465 en 1899, soit un excédent de près de 17 %. Le total des impôts a été de 91 403,93 doll., contre 70 533 dollars en 1899, soit un excédent de presque 30 %.

L'augmentation disproportionnée des impôts payés est due à l'augmentation de l'étain obtenu par les mineurs ordinaires et qui paye un droit de 10 % et aussi à la diminution de la quantité d'étain produit par la « Pahang Corporation » qui ne paye qu'un droit de 8 %.

LES CHARBONS ALLEMANDS
DANS L'OUEST DE LA FRANCE

Nous apprenons qu'une grande usine de l'Ouest vient d'acheter quatre chargements de fines à coke allemandes, au prix de 15 fr. 50 la tonne, à Saint-Nazaire.

C'est un grand événement que ce marché et il va donner à réfléchir aux Anglais, qui sont aux environs de 20 francs la tonne actuellement pour les ports de l'Ouest et aux Etats-Unis, qui ne pourront jamais arriver à ce prix-là.

C'est le gant américain relevé par l'Allemagne. C'est le syndicat rhénan qui envoie un cartel (sans jeu de mot) au trust Yankee. Attendons-nous à des luttes homériques dont le consommateur n'a qu'à se réjouir, du reste, car toutes ces compétitions se font à son profit.

Echo des mines et de la métallurgie.



LES MINES DE CUIVRE DU JAPON

Parmi les nations qui produisent du cuivre, le Japon arrive le cinquième. Un tiers de sa production provient des mines de Ashio, un peu au sud de Nikko. Les minerais sont principalement constitués par des sulfures de cuivre renfermant 19 % environ de métal. Le Japon apporte 80 % de sa production. Les femmes employées au triage des minerais reçoivent sept sous par jour, les hommes, ceux qui sont chargés des fours, par exemple, gagnent jusqu'à trente sous par jour. *Eng. mag.*, oct. 1901.

IMPORTANCE COMMERCIALE
DE L'ALUMINIUM

En 1900, on a produit, avec 25 000 chevaux, environ 5 000 tonnes d'aluminium. Le métal le plus pur en ce moment sur le marché contient 99,6 % d'aluminium.

A poids égal, l'aluminium conduit deux fois plus facilement l'électricité que le cuivre et il est maintenant en usage dans beaucoup d'usines où on a à transmettre de la force. Il est employé aussi pour fluidifier l'acier, on en ajoute 50 grammes à 1 kilogramme par tonne d'acier.

Age of Steel, oct. 1901.

BIBLIOGRAPHIE

Les combustibles solides, liquides, gazeux. Analyse, détermination du pouvoir calorifique, par H.-J. Phillips, F. I. C. F. C. S., chimiste conseil du « Great Eastern Railway ». Ouvrage traduit de l'anglais d'après la troisième édition, par Joseph Rosset, ingénieur civil des mines. — 1 vol. in-18 jésus de x-165 pages, avec 15 figures ; 1902. — Prix : 2 fr. 75. — Librairie Gauthier-Villars, quai des Grands-Augustins, 55, à Paris, 6e.

Les combustibles sont la base de presque toutes les industries, soit qu'elles consistent à transformer la chaleur dégagée par leur combustion en travail mécanique, comme dans les machines à vapeur, à pétrole ou à gaz, soit qu'elles aient pour objet de faire servir cette chaleur à la transformation des produits naturels en matières commerciales, comme en métallurgie. Dans tous les cas, il est indispensable de connaître la valeur exacte du combustible que l'on emploie, valeur qui dépend non seulement de son pouvoir calorifique, mais aussi de sa composition chimique. On conçoit donc tout l'intérêt d'une analyse exacte des combustibles.

Donner les méthodes les plus simples d'analyse des combustibles solides, liquides et gazeux, et indiquer les procédés de détermination de leur pouvoir calorifique, tel est le but de ce petit Ouvrage. Le Livre se termine par des tableaux contenant des résultats intéressants au point de vue de la composition et de la puissance calorifique de toutes sortes de combustibles industriels, depuis la houille jusqu'au pétrole et aux gaz de gazogènes et de hauts fourneaux.

Les renseignements nombreux contenus dans ce Livre le feront bien accueillir en France, comme il l'a été dès son apparition en Angleterre.

L'industrie des acides minéraux, par Guillet (Léon), Ingénieur des arts et manufactures, licencié ès sciences, professeur de technologie chimique au Collège libre des sciences sociales. — Petit in-8, avec 24 figures. (*Encyclopédie scientifique des Aide-Mémoire*). Broché : 2 fr. 50. Cartonné : 3 francs. — Librairie Gauthier-Villars, quai des Grands-Augustins, 55, à Paris, 6e.

Le domaine des industries chimiques est devenu si vaste, depuis quelques années, que les études spéciales sont d'une nécessité absolue.

Celle qui fait l'objet du volume de M. Guillet a trait à l'industrie des acides minéraux ; elle embrasse donc la fabrication des trois acides sulfurique, azotique et chlorhydrique, ainsi que la préparation des composés qui, bien qu'ayant une moindre importance, trouvent dans des applications, la plupart de date récente, d'importants débouchés.

L'auteur, qui a présenté, au Congrès de chimie appliquée de 1900, un rapport très remarqué sur l'état actuel des industries chimiques en France, semblait tout désigné pour écrire ce Livre : en effet, il ne s'est pas contenté de décrire d'une façon précise les divers modes de fabrication des acides, en insistant sur les méthodes récentes (fabrication de l'anhydride sulfurique ; procédés Valentiner, Guttmann-Rohrmann et Uebel pour l'acide azotique ; préparation des acides sulfureux et carbonique liquides, etc.) ; mais il a insisté sur le côté économique de la question, donnant des prix de revient détaillés et décrivant l'état économique de ces fabrications dans les différents pays (production, exportations et importations). Enfin, pour chaque produit, M. Guillet étudie la variation du prix de vente, les frais de transport ainsi que les régimes douaniers.

C'est la première fois que semblable publication est faite ; aussi ce Livre est-il appelé à rendre de réels services, non seulement aux ingénieurs et aux chimistes qui s'occupent de la fabrication des acides minéraux, mais encore à tous ceux que le commerce des produits chimiques intéresse.

Tous y puiseront des renseignements utiles et inédits.

Les nouveautés chimiques pour 1902, par C. Poulenc, docteur ès sciences. — 1 vol. in-8 de 344 pages, avec 214 figures. Prix : 4 francs. — Librairie J.-B. Baillière et fils, 19, rue Hautefeuille, à Paris.

Ce volume, où sont méthodiquement passés en revue les nouveaux appareils de laboratoire et les méthodes nouvelles de recherches appliquées à la science et à l'industrie, rendra de grands services aux chimistes, en raison de l'extension toujours croissante que prennent les publications françaises et étrangères de chimie pure et appliquée.

On a rangé dans un premier chapitre les nouveaux appareils de physique, s'appliquant à la chimie : détermination des densités, des hautes températures, des points de fusion, etc.

Le deuxième chapitre comprend les appareils de manipulation chimique : brûleurs à gaz, étuves à dessiccation, régulateurs de température, appareils d'extraction, appareils à production de gaz, etc.

Le troisième chapitre passe en revue les appareils d'électricité se rattachant aux opérations chimiques, régulateurs, interrupteurs, transformateurs, voltmètres, etc.

Le quatrième chapitre est destiné à l'analyse en général, puis à l'analyse des gaz, à l'analyse métal-

lurgique, aux analyses d'industrie chimique, à l'analyse des substances alimentaires et à l'analyse médicale (uréomètres, dispositifs, cryoscopiques, etc.).

Enfin, dans le cinquième chapitre ont été rassemblés tous les appareils intéressant la bactériologie.

On nous signale la publication d'un journal hebdomadaire qui, sous le titre de **La France économique et financière**, *organe des intérêts locaux, régionaux et nationaux*, entreprend une œuvre de rénovation et de décentralisation financière digne d'être suivie avec intérêt.

La France économique et financière a pour directeur de sa rédaction M. Paul Beauregard, député et professeur à la Faculté de droit de Paris. Sa partie économique sera, nous assure-t-on, étrangère à toute discussion d'école, et sa partie financière se propose tout particulièrement d'intéresser le public au rôle, nécessaire et fécond pour l'avenir de notre pays, des Banques régionales et locales.

Technisch-Chemisches Jahrbuch 1899. — Ein Bericht über die Fortschritte auf dem Gebiete der chemischen Technologie; par le Dr Rudolf Biedermann. — 1 volume de 514 pages avec 164 figures dans le texte.— Prix : 15 marks.— Friedr. Vieweg et fils, éditeurs, à Braunschweig, 1902.

Revue de tout ce qui a paru en 1899 sur la métallurgie, l'électrométallurgie, les produits chimiques, la verrerie, les ciments, les explosifs, l'éclairage, les sucres, les alcools, les graisses, les essences, les alcaloïdes, les matières colorantes, le papier, la photographie, les tannins, les eaux, les matières alimentaires.

L'ouvrage se termine par une table de noms d'auteurs et des matières. Il renferme en outre les brevets pris en 1899 par noms d'auteurs.

PETITES NOUVELLES

La Société d'expansion coloniale de Bordeaux organise actuellement une Société ayant pour objet l'acquisition et l'exploitation dans le Sud-Tunisien du domaine de l'*Oued-Melah*; ce domaine, dont la création remonte aux travaux de Roudaire et du commandant Landas, comporte une étendue de près de 3 000 hectares; il est complanté de 21 000 pieds d'olivier, 8 000 palmiers, et irrigué par cinq puits artésiens d'un débit total de 12 000 litres à la minute; son revenu actuel, qui est de plus de 40 000 francs, dépassera 100 000 dès la première année, quand la totalité des terrains aura été mise en valeur.

Ce qui constituera l'originalité de cette exploitation, c'est que le fonctionnement en sera régi par le système coopératif, la main-d'œuvre, qui sera exclusivement française, devant participer au même titre que le capital, à la répartition des bénéfices.

Cette initiative féconde mérite encore de fixer l'attention publique en ce qu'elle créera l'amorce d'un solide peuplement français dans un pays presque entièrement livré à l'influence étrangère.

Bourses de recherches.

Fondation Andrew Carnegie.

La Commission de l'Institut des industries du fer et de l'acier a décerné la médaille d'or, fondation Andrew Carnegie pour l'année 1902, au Dr J. A. Mathews, de New-York pour les recherches qu'il a

faites, au cours de l'année précédente, en qualité de titulaire de la bourse fondée par Andrew Carnegie. La composition de la médaille est due à M. G. W. de Saulles, de la monnaie royale. Le premier récipiendaire, le Dr Mathews, avait été précédemment titulaire d'agrégation pour l'avancement des sciences, qui lui avait été accordée par le Columbia Collège, New-York, où il a travaillé sous la direction du professeur H. M. Howe.

La Commission de l'Institut des industries du fer et de l'acier a décerné, pour la présente année, six bourses de recherches, fondation Andrew Carnegie, chacune d'une valeur de 100 livres sterling.

Voici quelques détails sur les carrières des candidats choisis récompensés ;

Octave Boudouard, de Paris, 30 ans, a déjà publié trente-deux mémoires originaux et, en collaboration avec le professeur Le Chatelier, quatre livres. il est préparateur de chimie au Collège de France et a déjà mérité en France des médailles d'argent et de bronze pour ses recherches.

William Campbell, de New-York, 25 ans, a publié des communications pour l'Institut des ingénieurs-mécaniciens, la Société chimique américaine et l'Institut Franklin. Il a étudié au Collège scientifique de Durham et a obtenu à l'Exposition royale de 1851, une bourse pour l'Ecole royale des mines, Londres. Il travaille actuellement sous la direction du professeur H. M. Howe au Columbia Collège.

Alfred Campion, de Cooper's Hill, 27 ans, est membre de l'Institut des industries du fer et de l'acier, a acquis une expérience pratique à la Compagnie des aciers d'Ecosse et est l'auteur de communications pour des Sociétés de Glascow.

Percy Longmuir, de Manchester, 25 ans, a été étudiant au Collège universitaire de Sheffield. Il a acquis une expérience pratique sur les travaux de fonderie et a écrit plusieurs communications sur ce sujet.

Ernest Schott, de Berlin, 26 ans, a étudié avec le professeur Ledebur de Freiberg et est actuellement chimiste adjoint à l'Institut royal de recherches à Charlottebourg. Il a publié un grand nombre de mémoires originaux.

Frédérick Henry Wigham, de Wakefield, 32 ans, est membre de l'Institut des industries du fer et de l'acier. Il est directeur des aciéries de la maison George Cradock et Co, et a publié l'année passée, en collaboration avec M. Stead, une communication sur l'acier destiné à la fabrication du fil métallique.

Propriété industrielle

L'association française pour la Protection de la Propriété industrielle vient de tenir son premier Congrès à Lille, sous la présidence de MM. Faucheur, président de la Chambre de Commerce et Pouillet, ancien bâtonnier, à ce Congrès assistait M. G. Breton, directeur de l'Office national de la Propriété industrielle, délégué par M. le Ministre du Commerce.

Après de très intéressantes discussions auxquelles ont pris part notamment MM. Breton, Clément, Decroix, Faucuille, Lucien-Brun, Maillard, Mesnil, Théry, Vaillant et plusieurs autres personnes ; ce Congrès a pris les résolutions suivantes :

A. — En ce qui concerne les brevets d'invention :

1° Sur le rapport de M. Bert, le Congrès a décidé à l'unanimité qu'il y avait lieu de remplacer la taxe annuelle de 100 francs par une taxe progressive commençant à 25 francs pour la première annuité et augmentant de 25 francs chaque année jusqu'à 375 francs pour la quinzième annuité.

2° Sur le rapport de Josse, il a émis le vœu que la nullité d'un brevet pour défaut de nouveauté ne devait pas entraîner, de plein droit, la nullité de certificats d'addition si ceux-ci renferment un perfectionnement réel et brevetable.

3° Sur le rapport de M. Plé, le Congrès a décidé qu'il n'y a point lieu de modifier la législation fran-

çaise en ce qui concerne l'obligation d'exploiter les inventions brevetées.

4° Sur le rapport de M. Fayollet, le Congrès a décidé, à l'unanimité, que la faculté de maintenir un brevet d'invention secret pendant un an, comme cela vient d'être admis par la loi du 7 avril 1902, est regrettable et devrait être supprimé le plus tôt possible.

A ce sujet, M. Muzet, ancien député et rapporteur de la loi dn 7 avril 1902, a déclaré que la Commission de la Chambre des députés avait été obligée d'ajouter cette disposition pour obtenir l'adoption de la loi concernant la publication des brevets et le délai de grâce pour le paiement des taxes, parce que certaines personnalités avaient déclaré qu'elles s'opposeraient au vote de cette loi, si utile et depuis si longtemps

réclamée par toute l'industrie, si cette disposition n'y était point comprise. M. Muzet a ajouté que dans ces conditions, il ne voyait pas d'inconvénients à ce que l'on demandât dès maintenant la suppression, si récente que fût la loi, du secret des brevets qui est une réforme insuffisamment étudiée.

5° Sur le rapport de M. Taillefer, le Congrès a émis le vœu que la cession des brevets ne donne plus lieu au paiement préalable et par anticipation des annuités non échues. que tous les contrats concernant la propriété ou l'exploitation des brevets soient transcrits, par extrait, à l'Office national de la Propriété industrielle et que le mot « breveté » ne puisse être employé sans l'indication du numéro du brevet

B. — En ce qui concerne le nom commercial :

Sur le rapport de M. Mack, le Congrès approuve les principes de la proposition présentée par l'Association française pour la Protection de la Propriété industrielle, aux termes de laquelle tout industriel ou commerçant aura la faculté de céder, à ses successeurs, l'usage de son non, comme signature commerciale, à la condition que chaque cession soit enregistrée sur un registre du Commerce dont la publicité devra être assurée d'une façon complète.

C. — En ce qui concerne la protection des dessins et modèles industriels :

Sur le rapport de M. Maillard, le Congrès est d'avis que la loi du 11 mars 1902 n'a point abrogé la loi du 18 mars 1806 et que celle-ci peut encore être invoquée pour les dessins ou modèles employés dans l'industrie qu'ils soient ou non protégés par la loi nouvelle.

Le Propriétaire-Gérant : Dr G. Quesneville.
Saint-Amand (Cher). — Imp. Bussière.

Saint-Amand (Cher). — Imprimerie Littéraire et Scientifique, BUSSIÈRE

AOUT 1902

LE MERCURE SCIENTIFIQUE

MÉMORIAL DE CHIMIE INDUSTRIELLE, DE PHARMACIE ET D'HYGIÈNE

(COMPLÉMENT DU *MONITEUR SCIENTIFIQUE*)

Prix du numéro : 50 c. — Pour un an, France : 5 fr. — Etranger : 6 fr.

Direction et Administration : 12, rue de Buci, Paris.

SOMMAIRE
DU
NUMÉRO DE JUILLET 1902
DE LA

MÉDECINE SCIENTIFIQUE

Prix : Pour un an, France, 6 fr. — Etranger, 7 fr.
Pour les abonnés du *Moniteur Scientifique*, 5 fr.

DIRECTEUR :
G. QUESNEVILLE
DOCTEUR ÈS SCIENCES, DOCTEUR EN MÉDECINE
Professeur agrégé à l'Ecole de pharmacie

Formes aiguës de la tuberculose pulmonaire ; par le Prof. A. Fraenkel.

Anatomie pathologique :

Titov : De la fragmentation du myocarde ou myocardite segmentaire.

Pathologie nerveuse :

Alcoolisme et hérédité ; par le Prof. Anton. — Ataxie cérébelleuse aiguë ; par le Prof. Bechterev. — J. Soloviev : Nouveau symptôme de tétanie, phénomène phrénique. — Bechterev : Du rire forcé. — Zotradnicky : Anesthésie rachidienne par l'eucaïne.

Pathologie externe :

La résection du genou et le traitement de la tumeur blanche ; par Lucas-Championnière. — Edebols : Traitement chirurgical dn mal de Bright.

Sérothérapie :

Sur la piroplasmose canine, propriétés du sérum des animaux immunisés ; par le Prof. Nocard.

Sociétés savantes :

Société de chirurgie, par le Dr M. Péraire.

SOMMAIRE
DU
NUMÉRO D'AOUT 1902
DU

MERCURE SCIENTIFIQUE


MANUFACTURE DE CAOUTCHOUC
Michelin et Cie
Barbier & Daubrée 1832 - J. G. Bideau & Cie 1867
CLERMONT-FERRAND
Caoutchouc durci
Courroies de Transmission
NOTRE MAISON FABRIQUE SPÉCIALEMENT DEPUIS 1832
des Caoutchoucs de Première Qualité pour l'Industrie

EXPOSÉ DES RÉCENTS PROGRES
DES INDUSTRIES MINIÈRES AUX ETATS-UNIS

Discours de **F. Lynwood Garrison**,
président sortant.

(*Journal of the Franklin Institute* ; mai 1902).

Me conformant à l'usage qui veut que le Président sortant prononce un discours à ce Congrès, j'ai choisi comme sujet l'exposé sommaire des progrès et des changements importants qui se sont produits dans les industries minières des Etats-Unis au cours des deux dernières années.

Il m'est évidemment impossible de traiter à fond un sujet si vaste dans une communication de cette nature, et je me verrai obligé, par conséquent, de passer sous silence nombre de questions intéressantes.

Parmi toutes les industries minières et métallurgiques, celles qui concernent le charbon et le fer se sont développées d'une manière particulièrement remarquable : elle sont arrivées aujourd'hui à un degré de prospérité qu'on eût jugé impossible d'atteindre il y a dix ans.

La situation actuellement si florissante de toutes nos manufactures a amené une demande de combustible sans précédent. Pour le livrer au consommateur, on a épuisé toutes les facilités de transport offertes par le chemin de fer. Toutefois l'exploitation minière semble suffire sans peine aux besoins de la consommation.

Il est nécessaire, cependant, de faire quelques restrictions en ce qui concerne la production du charbon d'anthracite.

En 1900, le rendement de cette sorte de combustible a été bien inférieur à celui de 1899 et lorsque les chiffres de 1901 seront connus, il est probable qu'on aura à constater une diminution nouvelle (1).

Le résultat a été de substituer graduellement le charbon bitumeux à l'anthracite et d'augmenter la fumée dans nos grandes villes de l'Est.

Je ne puis entreprendre de discuter la question de savoir si le prix plus élevé de l'anthracite est justifié par les nouveaux systèmes d'exploitation et les perfectionnements en rapport avec les exigences de l'industrie minière actuelle. Il faut naturellement considérer qu'à mesure que l'on exploite les mines, l'extraction se fait à une plus grande profondeur et entraîne des difficultés plus grandes et des frais plus élevés de halage, ventilation et de drainage.

Je ne crois pas que les meilleures de nos machines et de nos méthodes modernes puissent complètement venir à bout de ces difficultés, de manière à maintenir le charbon d'anthracite à aussi bas prix qu'il y a dix ans.

Il est hors de doute qu'à Philadelphie, par exemple, le prix élevé de l'anthracite n'est ni juste ni raisonnable. — Cela doit être attribué surtout aux frets dont les taux exorbitants profitent plus aux chemins de fer qu'aux mineurs.

Si ces conditions entravent la production, elles ne constituent pas un mal sans mélange, car, il faut s'en souvenir, les terrains de Pensylvanie où s'exploite l'anthracite sont relativement de peu d'étendue et s'épuisent rapidement.

Un trait caractéristique de l'industrie du charbon bitumineux est de consolider les intérêts engagés dans la production.

Ceci est vrai surtout par rapport aux terrains où l'on exploite le coke ; d'après ce que nous en savons, il est évident que les producteurs de fer et d'acier voient les choses de très loin, afin de s'assurer un rendement de combustible suffisant pendant de longues années.

Les mines de Connellsville ne sont pas encore épuisées, mais d'après les informations obtenues des sources les plus autorisées, il paraît qu'elles ne peuvent plus durer longtemps ; il faut donc développer (ce qu'on fait d'ailleurs) l'exploitation minière dans les autres districts pour répondre à la demande toujours croissante de coke.

Le fabricant d'acier se trouve en présence d'une difficulté bien plus sérieuse, la difficulté toujours croissante de se procurer du minerai de fer. La demande a augmenté d'une façon si prodigieuse qu'il semble probable qu'en Pensylvanie, du moins, notre situation sera bientôt aussi mauvaise, sous ce rapport, que celle du fabricant anglais et qu'il nous faudra aller chercher nos minerais au delà des mers.

Les gisements de minerai de fer du Lac Supérieur sont considérés, à juste titre, comme les plus considérables du monde entier ; mais on paraît avoir atteint — à peu près — leurs limites en superficie. — On s'est livré, au nord de la ligne de démarcation du Canada, à des explorations persistantes qui, jusqu'ici, n'ont pas donné ce qu'on en attendait, et les espérances qu'on avait conçues — de trouver sur le territoire canadien une prolongation aux gisements de Minnesota — ne semblent guère en voie de réalisation.

Dans le cas des minerais de manganèse, la situation est devenue telle que nous sommes obligés d'avoir recours, dans une très grande mesure, aux sources de production étrangère.

Si nous considérons que l'industrie de l'acier ne date que de 50 ans dans ce pays et qu'elle se développe par bonds successifs, la question se pose avec une force irrésistible : ces progrès peuvent-ils continuer aussi rapides ? Il est vrai, ainsi que dans le cas du procédé basique, que de nouvelles inventions permettront sans doute d'utiliser des minerais que, dans les conditions actuelles, on ne peut encore employer ;

(1) Les statistiques connues depuis la publication de ce discours montrent qu'il n'en a pas été ainsi ; la production, en effet, a été

En 1899	47 665 203 tonnes
En 1900	45 107 284 »
En 1901	53 385 271 »

Il est peu probable, toutefois, que cet accroissement persiste ou que la production se maintienne semblable à celle de l'année passée, à moins que l'impulsion donnée à cette industrie ne la conserve encore quelque temps dans l'état de prospérité où elle se trouve actuellement.

comme, par exemple, ceux qui renferment des quantités appréciables de titane et les sables ferrugineux de certaines localités.

On arrive, actuellement, à concentrer, au moyen des méthodes magnétiques, les minerais pauvres et siliceux qui étaient, jusqu'ici, regardés comme impossible à utiliser.

Ces méthodes, cependant, exigent que le minerai soit broyé, condition qui soulève de nombreuses objections lorsque des minerais ainsi concentrés sont employés dans un haut fourneau.

Mais cette source de production serait bien insuffisante par rapport aux quantités énormes exigées par les besoins de la consommation et, dans l'état actuel de nos connaissances des ressources minérales du pays, il est difficile de voir où on pourra se les procurer.

Cent années ne représentent qu'une courte période dans la vie d'une nation. Les arbres de nos forêts, qui semblaient constituer une réserve de bois inépuisable, tirent à leur fin et la nation ne compte encore que 125 ans d'existence !

Contrairement aux arbres, les minerais ne peuvent se reproduire par la culture ; les gisements une fois épuisés, le sont pour toujours. On nous dira de creuser plus profondément le sol mais comme tout ingénieur des mines le sait bien, ceci est fallacieux. — Les gisements de minerai ne s'étendent pas indéfiniment à l'intérieur du sol et, avec les progrès si rapides de la mécanique, il est peu probable que ces limites de profondeur ne puissent être atteintes en réalité ; dans la grande majorité des cas, elles le sont déjà actuellement.

Depuis la démonétisation de l'argent aux Etats-Unis, la production de l'or a augmenté régulièrement dans le monde entier.

Dans ce pays, un certain nombre de gisements, regardés autrefois comme des mines d'argent, sont maintenant désignés comme gisements aurifères, non parce que l'or y a remplacé l'argent, mais simplement parce qu'avec les méthodes perfectionnées et les nouveaux systèmes d'exploitation on a reconnu que la proportion d'or dans les minerais a été suffisante pour compenser la diminution de l'argent. D'une manière générale, on peut se demander si les régions où l'on exploitait les minerais pour l'argent qu'ils renfermaient et dont les habitants étaient les partisans les plus ardents des doctrines monétaires bimétalliques sont dans une situation moins prospère qu'il y a 5 ou 6 ans avant la grande baisse de l'argent.

Bien entendu, il est assurément très vrai que dans certaines régions, l'inaccessibilité et les frais de transport ont rendu impossible l'exploitation de certains gisements de plomb argentifères autrefois productifs.

L'introduction du procédé au cyanure a été un grand bienfait pour l'exploitation des terrains aurifères. Nous avons été lents à l'adopter dans ce pays et, même maintenant, nous n'avons pas encore apprécié toute l'étendue des avantages qu'il comporte.

Somme toute, jamais les conditions n'ont été aussi favorables à l'extraction économique de l'or des minerais et l'exploitation d'un grand nombre de nos gisements d'or d'un rendement faible constitue aujourd'hui une occasion des plus favorables pour essayer les nouvelles méthodes.

Un placement de fonds dans les entreprises de cette nature présente probablement plus de sécurité que la grande majorité des placements dans les entreprises industrielles ou commerciales. Le produit a une valeur inaltérable et sa demande est constante, il échappe aux trusts, à la réglementation et à la panique et c'est plus qu'on n'en peut dire des autres produits minéraux ou agricoles du monde.

Il semble assez étrange que les Etats-Unis n'aient produit jusqu'ici que peu ou pas d'étain, il existe de petits gisements dans différentes parties de notre vaste domaine ; mais les tentatives répétées qui ont été faites pour les exploiter ont toutes échoué sans exception. Il est possible qu'on arrive à découvrir des gisements importants, peut-être dans les vastes terrains granitiques d'Idaho qui sont encore, jusqu'ici, pratiquement inconnus, même au point de vue géographique. Notre unique source de production d'étain est actuellement la péninsule malaise et les îles adjacentes.

Combien de temps ces gisements pourront-ils suffire aux grands besoins de la consommation ? C'est ce que nous n'avons pas le moyen de déterminer.

D'après les renseignements que j'ai pu recueillir, une grande partie des gisements d'étain situés dans ces régions sont déjà épuisés. Il est probable, toutefois, que de nouveaux gisements seront exploités dans le Siam, à Bornéo et à Sumatra.

La production de cuivre aux Etats-Unis qui était de 295 812 076 livres en 1891, s'est élevée à 601 117 166 livres en 1899 ; ce qui représente un excédent de 310 205 090 livres, augmentation beaucoup plus sensible que celle constatée pour les autres métaux. Cette situation est due sans aucun doute à l'énorme demande de ce metal dans les arts électriques et, par suite, à son prix élevé, ainsi qu'au perfectionnement des méthodes d'extraction du minerai.

Il en est résulté qu'on peut actuellement traiter avec avantage des quantités considérables de minerais de faible rendement, tandis qu'il y a quelques années, ceux-ci ne pouvaient soutenir la concurrence des riches et uniques gisements du Lac Supérieur.

De nouveaux gisements de minerais assez pauvres ont été découverts dans toute l'étendue des états miniers et des territoires de l'Ouest, en particulier dans l'Arizona ; mais il n'a pas été signalé jusqu'ici de filons bien abondants.

Il est donc peu probable que la consommation devienne supérieure à la production et que les prix baissent naturellement, à moins qu'on ne découvre un autre métal ou une autre substance pour remplacer le cuivre dans les constructions électriques, ce qui n'est guère probable. En effet, les rapports de 1900 constatent une diminution, la production totale qui s'est élevée à 395 000 000 livres pour l'année accuse une baisse de près de 18 %.

Le procédé pneumatique ou de Bessemer pour l

traitement des mattes et le raffinage électrolytique ont été infiniment précieux pour l'industrie qui, sous tous les rapports, semble se développer d'une manière constante et régulière ; de sorte que l'avenir de l'industrie du cuivre s'annonce sous un jour des plus encourageants.

On ne remarque pas de progrès bien sensibles dans l'industrie du plomb pendant la dernière décade ; cependant, elle s'est développée d'année en année d'une manière régulière quoique peu sensible.

Le Missouri sud-est reste toujours le centre minier le plus important, au point de vue de la production du plomb. Nous avons là des gisements d'un genre spécial, désignés sous le nom de minerais de plomb *disséminés* qui ne montrent aucun symptôme d'épuisement, mais, au contraire, à mesure que l'exploitation fait des progrès, on acquiert d'année en année la conviction que ces immenses couches de galène couvrent une superficie bien plus considérable qu'on ne l'avait soupçonné jusqu'ici.

Il est donc extrêmement probable que le Missouri conservera sa situation prépondérante, au point de vue de la production du plomb, pendant bien des années encore.

De même, l'industrie du zinc ne s'est pas beaucoup développée, malgré la prodigieuse activité déployée dans la région du Joplin en 1899 et 1900. Les minerais de zinc de ce district sont bien supérieurs à ceux des autres pays, mais les gisements sont relativement peu considérables, difficiles à atteindre, mal déterminés et d'une faible profondeur.

Cependant, ils couvrent un espace assez étendu et, dans leur ensemble, ils n'ont été que peu exploités jusqu'ici.

Ces minerais ont actuellement à soutenir la concurrence des minerais d'un prix moins élevé provenant des districts miniers de plomb des montagnes Rocheuses.

Cette concurrence, jointe à l'augmentation relativement faible de la consommation de zinc dans les arts, a été cause que les prix sont restés assez bas.

Le mineur de Joplin s'est donc trouvé aux prises avec une situation difficile ; d'une part, un marché moins actif où le prix du minerai avait baissé et, de l'autre, des frais de production chaque jour plus considérables, combustible et main-d'œuvre.

Par suite, sa situation, au cours des deux dernières années, n'a pas été des plus enviables ; et la plupart des entreprises mises en train pendant la période d'extraordinaire activité qui a régné dans le Joplin en 1899-1900 ont mal fini.

Dans la métallurgie du zinc, on n'a pas signalé de perfectionnements bien importants. On adopte actuellement le chauffage au gaz, provenant des cornues, chaque fois que cela est possible et quand on ne peut obtenir du gaz naturel, on a recours à un appareil producteur de gaz.

On a perfectionné un peu le système de grillage ; le procédé employé jusqu'ici était plutôt primitif.

La production de mercure aux Etats-Unis accuse une baisse marquée en dépit de la demande toujours croissante. La source de production la plus importante est la Californie ; mais ces mines commencent à présenter des symptômes d'épuisement.

On a récemment trouvé du cinabre en sérieuse quantité au Texas et dans la Colombie anglaise, et depuis quatre mois, on en signale dans le district de Thunder Mountain, dans l'Idaho.

De même que pour l'étain, la difficulté de trouver une source de production de mercure en rapport avec les besoins de la consommation, va bientôt constituer un problème sérieux. Les anciens gisements ont à peu près atteint leurs limites de production, et on ne signale aucune source nouvelle, à part la province de Kwei Chan en Chine ; mais dans combien de temps pourra-t-on exploiter ces gisements ? C'est ce qu'on ignore encore. D'après le peu de connaissances personnelles que j'ai sur la géologie de l'Idaho Central et de l'Orégon Oriental, je ne serais pas surpris qu'on vînt à découvrir des gisements assez considérables pour être exploités dans ces régions encore peu connues au point de vue géologique.

Un des incidents les plus remarquables et les plus surprenants du développement de l'industrie minérale dans ce pays pendant la dernière décade, a été la découverte de l'étendue considérable des régions qui renferment du pétrole. Ces gisements paraissent exister dans les roches qui s'étendent depuis la Pensylvanie, dont le sol est constitué par le terrain dévonien, jusqu'au Texas et à la Californie, dont le terrain est de formation tertiaire.

Les gisements du Texas récemment découverts semblent être d'une richesse comparable seulement à celle des célèbres gisements de la région de la mer Caspienne.

Le pétrole des roches de formation récente diffère quelque peu de celui de Pensylvanie qui, somme toute, est probablement le meilleur du monde entier. On a récemment découvert des sources de pétrole dans l'Utah et le Wyonung et il n'est pas du tout improbable que l'exploitation des terrains houillers ne prenne encore de l'extension.

LA PULPE DE BOIS AU CANADA

(*Commerciale Intelligence*, novembre 1901.)

Le service des Douanes a publié le compte rendu des exportations de pulpe de bois et de bois en pulpe au Canada pendant l'année qui s'est terminée au 30 juin 1901.

Le chiffre total a atteint 3 335 265 dollars, dont 966 920 dollars pour la Grande-Bretagne, 2 302 215 dollars pour les Etats-Unis et 66 194 dollars pour les autres pays.

Le total de 3 335 dollars représente une augmentation de 616 477 dollars sur les exportations des années précédentes.

Pour les Etats-Unis, l'accroissement est de 244 321 dollars et pour la Grande-Bretagne, de 366 372 dollars.

Les exportations de bois en pulpe ont accusé une

augmentation de 494 247 dollars; les Etats-Unis en ont pris pour 500 744 dollars de plus en 1901 que l'année précédente et la Grande-Bretagne, pour 6 172 dollars de moins.

Le chiffre atteint par la pulpe de bois a accusé un excédent de 122 230 dollars, répartis comme suit : excédent pour la Grande-Bretagne, 372 544 dollars; pour les autres pays, 6 109 dollars; diminution pour les Etats-Unis, 256 423 dollars.

Ainsi, tandis que les Etats-Unis augmentaient leurs achats de bois en pulpe du Canada de plus d'un million de dollars et diminuaient leurs achats du produit fabriqué de plus d'un quart de million, la Grande-Bretagne a accusé une diminution dans l'achat du bois de pulpe et assez faible, tandis que pour l'article manufacturé, qui représente une main d'œuvre supérieure et l'emploi d'un capital plus élevé, la métropole a pris au Canada une quantité supérieure de 116 121 dollars à la diminution accusée par les Etats-Unis.

On estime que le capital engagé dans les moulins de pulpe (sans compter les moulins à popia) s'élève actuellement au Canada à 20 000 dollars environ. Le rendement annuel total des moulins est évalué à 300 900 tonnes de pulpe mécanique et 169 800 tonnes de pulpe chimique; la première évaluée à 10 dollars et la seconde à 30 dollars la tonne, soit en tout un produit total de plus de 8 000 000 dollars.

La quantité de bois de pulpe consommé par rapport à la quantité de pulpe de bois mentionnée est de 970 000 *cordes* par an.

Ces calculs sont basés sur le rendement indiqué des 44 moulins canadiens qui ont envoyé des rapports au statisticien du Dominion.



IMPORTATIONS DU JAPON

(*Chem. and. Druggist*, octobre 1901.)

Le tableau suivant indique les chiffres en yens (1), de l'importation des produits employés en pharmacie pendant une période de 10 années.

Année	Mercure	Eau de Seltz	Soude caustique	Chlorate de potasse	Phosphore amorphe	Huile parafine	Bicarbonate de soude	Nitrate de soude	Glycérine
1891	105 660	—	255 306	207 907	80 873	143 609	43 152	—	21 608
1892	95 546	—	173 010	309 917	86 086	225 974	60 218	—	26 807
1893	115 082	—	192 426	742 317	166 637	150 611	72 565	—	26 855
1894	127 541	—	205 467	840 640	178 232	363 015	80 754	—	41 291
1895	141 302	126 149	234 000	419 053	260 823	266 340	102 917	—	59 604
1896	139 302	145 698	84 263	429 042	174 898	192 533	119 113	288 696	66 235
1897	156 527	184 060	229 593	497 651	280 636	327 916	115 616	149 443	90 912
1898	176 303	373 370	422 714	632 060	298 253	270 349	143 335	117 320	266 786
1899	219 013	482 877	521 852	418 884	216 124	286 807	157 710	231 488	272 867
1900	258 698	—	929 526	679 312	244 979	511 559	153 564	41 114	89 294

LES EXPORTATIONS DU CIMENT DE PORTLAND DE L'ALLEMAGNE

(*U. S. Cons. Reps.*, novembre 1901.)

En Allemagne, les exportations du ciment de Portland ont sensiblement augmenté depuis quelques années ; même en 1900, malgré la situation défavorable des affaires, on a constaté un nouvel accroissement. En 1894, les exportations du ciment de Portland se sont élevées à 362 000 000 kilos (355 535 tonnes) ; en 1900, à 543 990 000 kilos (534 276 tonnes) soit 15 315 000 kilos (15 041 tonnes) de plus qu'en 1899.

A Stettin, les exportations du ciment de Portland ont diminué ; elles se sont élevées à 80 632 000 kilos (79 192 tonnes) en 1900 contre 88 689 000 kilos (87 105 tonnes) en 1899.

D'autre part, Hambourg a pris la tête et cette industrie s'y est encore développée en 1900, quoique l'augmentation n'eût pas été si considérable que pendant l'année précédente. A Hambourg, les exportations de ciment de Portland se sont élevées en 1900 à 306 371 800 kilos (301097 tonnes) évaluées à environ 3 000 000 doll. ; en 1899, à 293 483 900 kilos (288 243 tonnes) évaluées à environ 2 950 000 doll.

Les principaux pays qui importent le ciment de Hambourg sont les Etats-Unis, qui, à eux seuls, en ont pris 115 381 400 kilos (113 321 tonnes) ; l'Australie, avec 32 100 000 kilos (31 527 tonnes) ; le Brésil, avec 19 300 000 kilos (18 955 tonnes) et la Colonie du Cap avec 17 200 005 kilos (16 890 tonnes).

Depuis 1896, les exportations à la Colonie du Cap ont quintuplé.

Parmi les autres pays qui importent le ciment de Portland on peut mentionner la République Argentine, le Chili et l'Amérique anglaise du Nord.

Les principales exportations aux pays européens ont été faites à la Grande-Bretagne, à la Norvège, à l'Espagne et au Portugal.

Les exportations de ciment de Portland viâ Brême ont accusé une légère diminution l'année dernière : 49 123 400 kilos (48 246 tonnes) contre 52 332 400 kilos (51 398 tonnes) en 1899.

(1) 1 yen = 2 shillings 0 1/2 d.



STATISTIQUES DES SUCRES DE 1900 A 1901

(*Foreign. Office Annual Series*, nº 2709.)

Pays	Nombre d'usines	Superficie cultivée	Quantité de betteraves employées	Quantité de sucre produit	Rendement par acre de betteraves	Rendement de sucre par acre	% de sucre par rapport au poids de betterave
		Acres	Tonnes	Tonnes	Quintaux	Quintaux	
Allemagne . . .	395	1 111 401 1/2	12 677 879	1 681 115	228	30	13,2
France.	334	698 513 3/4	8 304 331	939 410	238	26 4/5	11,3
Russie.	274	1 322 191 3/4	6 340 348 1/2	786 175	96	11 4/5	12,3
Autriche-Hongrie .	213	855 219 3/4	7 228 319	942 066	170	22	12,9
Belgique	106	173 384 3/4	2 422 290	283 709	277	33 4/5	11,7
Hollande	32	115 038	1 204 921	148 340	209	25 4/5	12,3
Suède	16	72 635 3/4	851 840 1/2	98 211	234 1/2	27	11,5
Danemark . . .	7	35 255	393 548	44 274	223	25	11,2
Total	1 377	4 383 640 1/4	39 485 477	4 923 300	—	—	—
Total 1899-1900.	1 385	4 107 452	39 183 740	4 585 098	—	—	—

On verra, d'après les nombres ci-dessus que : 1° par rapport aux autres pays européens producteurs de betterave, c'est la Russie qui a la superficie cultivée la plus vaste ; 2° qu'elle vient au troisième rang pour le nombre d'usines ; 3° au quatrième pour la quantité de betterave employée et de sucre produit ; 4° qu'elle vient en dernier lieu pour le rendement des betteraves et du sucre et 5° qu'elle est la troisième pour la proportion de sucre par rapport au poids de la betterave.

LES BRIQUES DE PIERRE PONCE
EN ALLEMAGNE

(*Eng, and Mining J.*, octobre 1901.)

Dans le district de Wenwied, entre Coblentz et Andernack existe une importante industrie qui a pour but la fabrication des briques avec le sable volcanique et la pierre ponce qu'on trouve autour de la base de l'Eifel.

On enlève la terre qui est à la surface, on met le sable en tas, puis on le transporte à l'aide de pelles dans un lit de chaux tout près de là.

Avant de mettre en moules, la pierre ponce est passée au crible et on casse les morceaux les plus gros de manière à ce qu'ils puissent passer à travers un tamis à mailles d'un demi-pouce. Les morceaux sortant du crible sont revêtus d'une couche mince de ciment et la brique est mise dans les moules. Le ciment n'est pas mélangé avec la pierre ponce de manière à former des blocs de ciment solides ; ce sont les fragments qui sont tout d'abord revêtus de ciment, les enveloppes de ciment, en adhérant les unes aux autres, donnent la brique.

Pour fabriquer 20 000 briques, il faut environ 4 tonnes et demie de chaux.

La substance bien mélangée est versée dans des moules de fer munis de fonds mobiles qui, les moules une fois enlevés, servent pour faire sécher.

Les briques sont prêtes pour l'expédition lorsqu'elles ont été exposées à l'air pendant un laps de temps très court.

L'AMIDON EN ÉGYPTE

(*Bd. of Trade J.*, septembre 1901.)

L'amidon de froment s'emploie beaucoup pour la préparation du « rahat lakhoum ». L'amidon de riz, qui ne s'emploie que pour le blanchissage, est beaucoup moins demandé. Il n'existe au Caire qu'une seule fabrique d'amidon de froment.

On importe principalement d'Allemagne, d'Angleterre, de France, de Belgique et de Turquie.

Les confiseurs n'achètent que l'amidon en morceaux de teinte bleuâtre. Cette variété est importée surtout d'Angleterre en caissettes de 50 livres poids net et se vend à Alexandrie à raison d'environ 12 schellings 6 pences la caissette. Sa vente est importante à l'intérieur de l'Egypte, mais n'est pas absolument satisfaisante pour le commerce local d'Alexandrie.

L'article fourni par la France et la Belgique est, en réalité, de qualité semblable et l'acheteur égyptien ne le distingue pas aisément du produit anglais. Le prix courant est d'environ 34 francs les 100 kilogrammes à Alexandrie. Il arrive en caisses de 25, 50 et 75 kilogrammes On déduit la tare et, contrairement aux usages de l'Orient, on ne fait pas payer l'emballage. Cet amidon est mis en boîte de 2 kilogrammes chacune.

La Syrie fournit aussi de grandes quantités d'amidon de blé et de froment ; mais comme les morceaux sont petits et de couleur jaunâtre, cet article ne trouve un marché que par suite de son prix modique.

L'amidon de riz est importé d'Angleterre, d'Allemagne, de France et de Belgique ; les produits de ces trois derniers pays ne diffèrent pas comme qualité. L'amidon est ordinairement importé en caisses, contenant douze boîtes pesant chacune environ 25 kilogrammes. Il existe deux qualités, la première se vend de 48 à 50 francs et la seconde, de 40 à 42 francs les 100 kilogrammes Alexandrie.

L'article allemand, surtout la marque de Hambourg, est, paraît-il, d'une vente très courante, depuis quelques années.

L'amidon anglais pour le blanchissage trouve aussi

un bon débouché en Egypte; on l'expédie dans des caisses de 50 à 55 livres.

Au printemps dernier, il se vendait de 20 à 25 schellings le quintal (112 livres anglaises) Liverpool.

Les conditions habituelles de payement pour l'amidon importé sont le comptant à trente jours, avec un escompte de 2 à 3 %.

LE SUCRE DU BRÉSIL

(*Bd. of Trade J.*, septembre, 1901.)

L'industrie du sucre de cannes au Brésil n'a pas, jusqu'ici, attiré beaucoup l'attention des capitalistes européens et américains.

La production totale est estimée à 250 000 tonnes.

L'exportation du sucre dans les pays étrangers a été d'environ 30 000 tonnes en 1900; le reste, soit 220 000 tonnes, a été expédié dans différents Etats de la République ou consommé sur place.

Relativement à la vaste superficie des terres cultivées, les usines ne sont guère nombreuses; une seule emploie le procédé de diffusion.

En dépit de la grande production et de la grande consommation de sucre, il n'existe pas au Brésil de véritable raffinerie.

Actuellement, les différentes sortes de sucres brut, cristallisé, blanc, jaune, etc., etc,, sortent de petites raffineries à l'état de poudre plus ou moins blanche, qu'on désigne dans le pays sous le nom de sucre raffiné.

Une des usines centrales les plus prospères est en train d'essayer d'installer une raffinerie à Rio-Janeiro.

L'industrie sucrière au Brésil, si l'on considère l'immense superficie propre à la production, peut paraître encore dans l'enfance.

Il reste encore à perfectionner les usines, à améliorer la culture de la canne à sucre et à installer de vastes raffineries.

L'INDUSTRIE DU CIMENT
A CONSTANTINOPLE
(TURQUIE)

(*Journ. of Soc. Chem. Ind.*).

Constantinople consomme annuellement 10 000 tonnes de ciment, importées principalement de France (70 %); l'Allemagne et l'Angleterre viennent ensuite. Ces deux derniers pays sont en train de voir augmenter leurs exportations; la qualité du ciment étant considérée comme supérieure à celle du produit français. On dit que le ciment anglais ne peut plus soutenir la concurrence avec le ciment allemand.

Quant au ciment français, l'habitude protègera son importation pendant quelques temps encore, d'autant qu'elle est déjà facilitée par la modicité des frais de transport, soit 6 francs la tonne.

L'importation annuelle de ciment à Constantinople se répartit comme suit:

	Tonnes	La tonne		
		£	s	d
Roquefort	3 000	1	5	7
Portland naturel	2 500	1	7	2
Ciment artificiel (2e qualité) .	1 250	1	12	0
» » (1re qualité).	1 000	1	17	7
Ciments belges, italiens et autrichiens	500	1	16	0
Ciment anglais.	500	2	8	0

Nota. — Les prix sont exacts, mais les quantités ne sont qu'approximatives.

Le ciment allemand se vend *c. i. f.* Constantinople; le ciment anglais et le ciment français, franco à bord au port d'expédition.

Le droit d'importation qui est supporté pour l'acheteur est nominalement de 8 % *ad valorem*, mais en réalité, il atteint 12 % et même 14 %.

LE PÉTROLE AU CANADA

(*Chem. Trade J.*, novembre 1901).

Selon un rapport émané du Bureau des Mines d'Ontario, ils'est produit une légère baisse dans le rendement de pétrole brut en 1900 par rapport à l'année 1899; le chiffre total a été 23 381 783 gall. impériaux en 1900 contre 23 615 967 gall. en 1899. La valeur totale des substances raffinées obtenues avec le pétrole a été beaucoup plus considérable : 1 869 045 dollars contre 1 747 352 doll. Le tableau suivant donne le compte rendu détaillé :

	1899	1900
	Doll.	Doll.
Pétrole d'éclairage	1 059 485	1 076 242
Pétrole lubréfiant	189 294	232 805
Benzine et naphte	148 963	174 346
Gaz et goudrons et pétroles combustibles	213 544	200 934
Cire, paraffine et chandelles.	136 066	184 718
Total.	1 747 352	1 869 045

Par rapport à 1899, il y a eu une diminution dans la quantité de gaz et de pétroles combustibles et une augmentation de production pour la cire paraffine et les chandelles. La baisse constatée pour les pétroles à gaz est due à ce fait que le pétrole brut s'emploie actuellement à la place du pétrole à gaz dans la fabrication du gaz.

Pendant longtemps, le pétrole brut ne pouvait être employé avec avantage à cet effet, à cause de la trop grande quantité de carbone libre qui se produisait dans les cornues et qui finissait par obstruer les conduits, noircir les plafonds et les murs des pièces.

Cette difficulté n'a pas été surmontée et les producteurs de pétrole, à conditions égales, préfèrent maintenant le pétrole brut au produit qu'on en retire.

LES EXPORTATIONS DE SUMAC
DE SICILE (ITALIE)

(*Foreign Office Annual Series*, n° 2716.)

La récolte de sumac en 1900 et 1901 a été répartie comme l'indique le tableau ci-dessous.

Pour la variété ordinaire, les exportations ont été de 9 611 496 kilogrammes pour 1900, et pour 1901, de 6 810 403 kilogrammes.

On peut encore se procurer le sumac en s'adressant à d'autres producteurs que ceux qui appartiennent au syndicat, quoiqu'il soit douteux qu'on puisse l'expédier aux mêmes conditions de transport, surtout par l'intermédiaire des vaisseaux ordinaires, qui s'arrêtent là en passant.

Destination	Quantités	
	1900	1901
	kilos	kilos
Royaume-Uni	9 350 000	6 516 000
France	6 752 000	5 310 000
Allemagne	4 745 000	1 121 000
Etats-Unis	2 882 000	3 617 000
Belgique	2 564 000	1 148 000
Hollande	1 123 000	646 000
Autriche-Hongrie	812 000	476 000
Russie	728 000	499 000

LA CIRE VÉGÉTALE AU JAPON

(*Chem. and Druggist*, octobre 1901.)

Pendant l'année 1900, les exportations ont beaucoup diminué par rapport à 1899, par suite du prix élevé de la matière brute, dû à la pauvreté de la récolte; les stocks des marchés étrangers ont aussi contribué à amener cet abaissement.

En janvier, la cote était à 14,80 yens le picul, prix qui s'est maintenu jusqu'en mai; le marché est ensuite devenu plus calme, les acheteurs offrant 14 yens, les vendeurs se plaignant de prix non rémunérateurs et il s'est clôturé sur 15,20 yens le picul à la fin de l'année.

Nous donnons ci-dessous le tableau comparatif des exportations pendant les dix dernières années :

Année	Catties (1)	Yens (2)
1891	2 673 057	316 835
1892	2 449 701	285 567
1893	3 150 967	383 766
1894	4 011 195	562 135
1895	2 792 330	334 847
1896	2 148 334	371 701
1897	4 205 843	730 576
1898	3 789 791	609 789
1899	4 569 613	642 219
1900	3 702 087	561 435

(1) 1 catty = 1 livre 1/2; 1 picul = 100 catties.
(2) 1 yen = 2 schilling 0 1/2 d.

LES EXPORTATIONS
D'HUILE ESSENTIELLE ET D'ACIDE CITRIQUE DE SICILE (ITALIE)

(*Foreign Office Annual series*, n° 2716.)

Le trafic des essences et des huiles volatiles a consisté en 35 000 kilogrammes d'essence d'orange en 1900 et 33 000 kilogrammes en 1901; 23 000 kilogrammes d'essence de citron en 1900 et 27 500 kilogrammes en 1901.

Sur le chiffre total des deux espèces, le Royaume-Uni a pris 35 000 kilogrammes en 1900 et 28 000 en 1901; 10 000 kilogrammes sont allés aux Etats-Unis en 1900 et 7 000 kilogrammes en 1901.

La moitié de la production de citrate de chaux et de jus de citron et d'orange est allée au Royaume-Uni.

L'essence d'orange a atteint le total de 13 000 kilogrammes en 1900; l'essence de citron à l'état naturel, 730 000 kilogrammes en 1900 et 461 000 kilogrammes en 1901; le jus de citron concentré, 14 000 kilogrammes en 1900.

Sur ce total, la France a pris 439 000 kilogrammes en 1900 et 404 000 kilogrammes en 1901; le Royaume-Unis, 275 000 kilogrammes en 1900 et 19 000 kilogrammes en 1901.

LA CAMPAGNE DES SUCRES
EN AUTRICHE-HONGRIE

(*Bd of Trade J.*, novembre 1901.)

Le nombre des sucreries de l'Empire Autrichien est resté le même que l'année précédente.

Sur les 213 usines qui fonctionnent actuellement, 128 sont en Bohême, 64 dans la Moravie et dans la Silésie et 21 dans la Bosnie.

Sucre de betterave. — La superficie plantée en betteraves a augmenté de 4 % pendant la dernière campagne, passant de 325 000 à 339 000 hectares.

La production totale de betteraves a été de 1 000 000 de tonnes inférieure à celle de l'année précédente; les deux récoltes en question ayant donné un rendement respectif de 7 410 000 et 8 480 000 tonnes; mais l'année dernière, la betterave était de 2 % plus riche en sucre que celle de l'année précédente, de sorte qu'en réalité, la quantité totale de sucre produit n'a accusé qu'une diminution de 10 000 tonnes par rapport à l'année précédente; les chiffres étant respectivement 1 080 000 et 1 090 000 tonnes.

Sucre raffiné. — L'exportation totale de sucre raffiné s'est élevée, pendant la dernière campagne, à 544 600 tonnes, contre 517 500 tonnes pendant l'année précédente. La moitié est allée en Angleterre et en Amérique, viâ Hambourg, soit un excédent de 33 100 tonnes sur l'année précédente.

L'exportation du sucre raffiné dans l'Inde a accusé aussi une augmentation passant de 44 100 tonnes

pendant l'année 1899-1900 à 526 000 tonnes en 1900-1901.

D'autre part, l'exportation en Suisse a diminué pendant les deux dernières campagnes, tombant de 32 600 tonnes à 8500 tonnes, tandis que l'Italie et les Etats des Balkans continuent à perdre de leur importance en tant que débouchés pour le sucre austro-hongrois.

Le Japon n'a pas non plus donné ce qu'on en attendait, par suite des règlements de la régie pour encourager l'importation du sucre brut. Tandis que pendant la campagne de 1899-1900, 23 100 tonnes de sucre raffiné ont été expédiées d'Autriche-Hongrie au Japon, l'exportation totale pendant la dernière campagne n'a atteint que 20 000 tonnes.

La Chine a pris 800 tonnes l'année dernière contre 2 200 tonnes pendant la campagne précédente.

Le Portugal est un nouveau marché qui promet pour l'avenir; il a importé l'année dernière d'Autriche-Hongrie 4800 tonnes de sucre raffiné, contre 2100 tonnes pendant la précédente campagne. Il semble donc ressortir que, tandis que la production de sucre raffiné semble augmenter d'année en année en Autriche-Hongrie; le nombre des débouchés étrangers montre une tendance marquée à se restreindre.

Sucre brut. — Pendant la campagne de 1900-1901, 89 700 tonnes de sucre brut ont été exportées d'Autriche-Hongrie, contre 133 000 tonnes pendant la précédente année. Sur cette quantité, 58 900 tonnes sont allées en Angleterre, 13 400 tonnes en Amérique et 4 100 tonnes au Japon.

LA PRODUCTION MINÉRALE DU JAPON

(*Eng. and Mining. J.*, novembre 1901.)

M. I. Hosoi, du Bureau impérial des mines à Tokio, donne l'exposé de la production minérale du Japon pendant l'année 1900. Les chiffres ci-dessous représentent des tonnes métriques, à l'exception de ceux qui se rapportent à l'or et à l'argent; ces derniers sont des kilogrammes et pour le pétrole, ils indiquent le nombre de gallons :

Métaux :		
Or	2 130	kilogr.
Argent	58 963	»
Antimoine brut	81	tonnes
Antimoine affiné	349	»
Cuivre	25 304	»
Etain	12	»
Plomb	1 877	»
Saumons de fer	21 299	»
Pétrole :		
Pétrole brut	22 175 825	gall.
Pétrole raffiné	2 077 223	»
Autres minerais et minéraux :		
Graphite	94	tonnes
Minerai de manganèse	15 228	»
Pyrites de fer	16 146	»
Arsenic	5	»
Soufre	14 435	»
Produits chimiques :		
Acide sulfurique	932	»

Les accroissements de production les plus importants par rapport à 1899 ont été constatés pour le cuivre et le soufre. Le soufre du Japon est exporté en grandes quantités aux Etats occidentaux d'Amérique.

LA PRODUCTION DE SUCRE EN RUSSIE

DE 1900 à 1901.

(*Foreign. Office Annual Series*, n° 2709.)

La campagne de 1900-1901, avec 27 usines en fonctionnement, a donné un rendement approximatif de 48 742 849 pouds (786 175 tonnes) de sucre ; à ce chiffre, il faut ajouter les réserves de la campagne précédente, soit 5 230 704 pouds (84 366 tonnes, ce qui porte le total disponible à environ 53 973 553 pouds (870 541 tonnes). La répartition sera la suivante :

	Quantité	
	Pouds	Tonnes
Consommation du pays . .	38 000 000	612 903
Réserve inviolable	3 500 000	56 451
Réserve volontaire pour l'exportation en Asie, en Finlande et en Europe . . .	12 473 553	201 186
Total	53 973 553	870 540

BIBLIOGRAPHIE

Traité de chimie organique d'après les théories modernes ; par A. Béhal (2e édition), Paris, Doin, éditeur, 1902.

Pour un ouvrage d'enseignement comme celui-ci, le meilleur juge c'est le public, d'autant plus que ce public est formé d'éléments très divers car il comprend aussi bien les professeurs et les savants que les étudiants. Ce public a prononcé et a imposé dans un délai fort court une seconde édition de l'ouvrage. Après cette simple constatation tout éloge semble superflu. Nous avons signalé à propos de la première édition (*Mercure Scientifique*, 1896, p. 107), la conviction profonde que manifestaient certains chapitres ; nous avons admiré l'érudition considérable et la valeur manouvrière nécessaires pour écrire avec autorité un livre embrassant l'ensemble de la chimie organique actuelle. Est-il bien nécessaire de dire que nous retrouvons dans la nouvelle édition les marques des mêmes qualités à un degré au moins aussi élevé ? L'auteur s'est préoccupé naturellement de donner la place que leur convenait aux recherches nouvelles qui ont fixé certains points de la science. On trouvera dans cette édition les dernières recherches relatives aux dérivés uriques et en particulier l'étude des dérivés de la purine, par Emil Fischer, la synthèse récente des alcaloïdes du groupe de la tropine par Willstätter, les derniers travaux sur le camphre, les terpènes et les huiles essentielles ; les progrès réalisés dans l'industrie synthétique des matières odorantes et des matières colorantes (indigo).

Cet ouvrage a donc sa place dans tous les laboratoires de recherches dans la bibliothèque de tout chimiste organique désireux de rester au courant des progrès de la science comme entre les mains de l'étudiant curieux auquel ne suffisent pas les manuels et les traités élémentaires.

Congrès International de Chronométrie (Exposition Universelle de 1900), Comptes rendus des travaux, Procès-verbaux, Rapports et mémoires, publiés sous les auspices du Bureau du Congrès, par MM. E. Fichot et P. de Vanssay, secrétaires. — In-4 de xl-254 pages, avec figures, 1902, prix : 15 fr. — Librairie Gauthier-Villars, quai des Grands-Augustins, 55, à Paris, 6e.

En raison même de la précision des travaux chronométriques déjà exécutés, il y avait, dans la science si délicate de la mesure du temps, bien des questions à mettre au point.

C'est ce qu'a essayé, non sans succès, le Congrès international de 1900.

Tout y a été discuté : le choix d'une unité de temps indépendante du mouvement diurne ; le problème, toujours si intéressant, de la compensation des balanciers ; le réglage des chronomètres de poche ; enfin l'application, réellement curieuse, du mouvement à billes dans les mécanismes d'horlogerie.

Un semblable volume marque donc, pour la chronométrie, un progrès sérieux qui intéressera les astronomes, les physiciens, les marins, en général tous ceux qui se servent des appareils de précision et aussi tous ceux qui les construisent.

Manuel théorique et pratique d'électricité, par M. CHASSAGNY, professeur de physique au lycée Janson-de-Sailly. — Un volume in-16, contenant 276 figures dans le texte, cart. toile, 4 fr. (Hachette et Cie, Paris).

Il existe aujourd'hui de nombreux manuels d'électricité pratique ; mais la plupart d'entre eux sont de simples recueils de formules ou de données numériques qui conviennent surtout à des lecteurs possédant déjà des connaissances théoriques très étendues.

Entre ces formulaires techniques et les traités spéciaux d'électricité théorique, il y avait place pour un petit livre comme celui-ci, où l'on trouvera, à côté des notions pratiques les plus importantes, les considérations théoriques qui permettent de les comprendre et de les appliquer.

Pour rendre la lecture de l'ouvrage plus facile, l'auteur n'a fait appel qu'à des notions de mathématiques élémentaires et il s'est efforcé de présenter les lois de l'électricité sous une forme simple en faisant précéder leur étude de quelques indications générales sur l'énergie et ses transformations.

Ce manuel contient exactement les matières des nouveaux programmes qui vont être suivis dans nos lycées.

Il s'adresse aux élèves des écoles industrielles et des Ecoles d'Arts-et-Métiers ou de Télégraphie. D'une manière générale, il pourra être utile à tous ceux qui, sans études spéciales, s'intéressant à l'électricité, à ses applications et à ses progrès.

Le Propriétaire-Gérant : Dr G. QUESNEVILLE.

Saint-Amand (Cher). — Imp. BUSSIÈRE.

(*Mercure Scientifique*, p. 107)

Saint-Amand (Cher). — Imprimerie Littéraire et Scientifique, BUSSIÈRE

SEPTEMBRE 1902

LE MERCURE SCIENTIFIQUE

MÉMORIAL DE CHIMIE INDUSTRIELLE, DE PHARMACIE ET D'HYGIÈNE

(COMPLÉMENT DU *MONITEUR SCIENTIFIQUE*)

Prix du numéro : 50 c. — Pour un an, France : 5 fr. — Etranger : 6 fr.

Direction et Administration : 12, rue de Buci, Paris.

SOMMAIRE

DU

NUMÉRO D'AOUT 1902

DE LA

MÉDECINE SCIENTIFIQUE

Prix : Pour un an, France, 6 fr. — Etranger, 7 fr.
Pour les abonnés du *Moniteur Scientifique*, 5 fr.

DIRECTEUR :
G. QUESNEVILLE
DOCTEUR ÈS SCIENCES, DOCTEUR EN MÉDECINE
Professeur agrégé à l'Ecole de pharmacie

SOMMAIRE

DU

NUMÉRO DE SEPTEMBRE 1902

DU

MERCURE SCIENTIFIQUE


MANUFACTURE DE CAOUTCHOUC
Michelin et Cie
Barbier & Daubrée 1832 - J.G. Bideau & Cie 1867
CLERMONT-FERRAND
Caoutchouc durci
Courroies de Transmission
NOTRE MAISON FABRIQUE SPÉCIALEMENT DEPUIS 1832
des Caoutchoucs de Première Qualité pour l'Industrie

Le Commerce de la France pendant le 1er semestre de 1902

IMPORTATION DES PRODUITS CHIMIQUES EN FRANCE (COMMERCE SPÉCIAL)

Marchandises et provenances. —	1902. kilog.	1901. kilog.	1902. Francs.
Brome	26.600	24 000	161.000
Bromures	1.100	900	8.000
Iode brut ou raffiné	24.600	15.400	224.000
Iodures et iodoforme	400	—	3 000
Phosphore blanc	14.200	1.200	27.000
Acides acétique	291 700	348 400	16.000
Acides arsénieux	304.500	265 400	127.000
Acides borique	154.200	261 000	60.000
Acides chlorhydrique	1.136.400	982.200	45.000
Acides citrique liquide (jus de citron naturel ou concentré)	2.323.900	1.797.200	1.185.000
Acides citrique cristallisé	400	300	1.000
Acides gallique cristallisé	2.400	2 400	14.000
Acides nitrique	624.300	382 000	125.000
Acides oléique	1.575.100	1.934.300	599.000
Acides oxalique	445.100	377.800	290.000
Acides stéarique	1.165.400	1.185.200	950 000
Acides sulfurique	3.800.900	2.867.300	151.000
Acides tannique	136.500	97.300	179 000
Acides tartrique	47.600	35 000	15.000
Extrait de châtaignier, etc	1.310.900	1.311.700	186.000
Oxydes de cobalt safre, smalt et azur	42 500	35.400	114.000
Oxydes de cobalt pur	4 100	3 600	103.000
Oxydes de cuivre	83.900	71.200	59.000
Oxydes d'étain	10.100	16.900	28.000
Oxydes de fer	503.700	468.300	700.000
Oxydes de plomb	703.500	747.900	305.000
Oxydes d'urane	5.600	11.400	112.000
Oxydes de zinc	1.097.200	703 300	480 000
Bioxyde de baryum . . . Fr.	324.700	244.100	251.000
Ammoniaque (alcali volatil)	96.500	84 400	14.000
Potasse et **Carbonate** de potasse	720.300	1.481.700	317.000
Cendres végétales vives ou lessivées	58.600	16.300	2.000
Salin de betteraves	919 600	773.400	138 000
Soude caustique	425.800	405 800	71.000
Soude naturelle ou artificielle (carbonate de soude) brute	31.900	17.800	—
Soude naturelle ou artificielle raffinée, Sel de soude	1.124.700	2.466.400	8 000
Soude naturelle ou artificielle raffinée, Cristaux de soude	121.700	34.700	1 000
Natron	35.100	8.900	1.000
Bicarbonate de soude	84.100	229.700	14.000
Sels de soude non dénommés	388.100	191.000	25.000
Sel marin, sel de saline et sel gemme bruts ou raffinés autres que blancs	21.582.000	15.818.400	314.000
Sel marin, sel de saline et sel gemme raffinés blancs	387.000	130.800	9.000
Sels ammoniacaux bruts	10.557.300	3.835.400	2.818.000
Sels ammoniacaux raffinés	252.500	137.900	219.000
Sels d'étain	7.400	8.200	13.000
Sels de plomb, produits chimiques et couleurs à base de plomb non dénommés	125.800	49.100	76.000
Acétate de plomb	11.100	15.300	6.000
Alcool méthylique	93.900	20.300	63.000
Alumine anhydre	—	—	—
Alun d'ammoniaque ou de potasse	30.600	42.200	2.000
Alunite calcinée ou moulue	—	500	—
Hydrate d'alumine	4 200	9 900	1.000
Borax mi-raffiné ou raffiné	76.400	60 900	29 000
Borate de chaux	2.562 900	2 015.000	385.000
Carbonates de magnésie	82 100	111.400	43.000
Carbonates de plomb	1.262 900	849.700	513 000
Permanganate de potasse	71.400	54.700	73 000
Chlorures de chaux	1.864 800	1 114.400	226.000
Chlorures de potassium	6.934.900	7.724.200	1.116 000
Chromates de plomb	25.300	24.900	25.000
Chromates de potasse et de soude	1.335.400	1.346.400	887 000
Éther acétique et sulfurique	2.200	600	2.000
Chloroforme	1.800	200	1.000
Collodion	4.000	1.000	5.000

EXPORTATION DES PRODUITS CHIMIQUES FRANÇAIS (COMMERCE SPÉCIAL)

Marchandises et destinations. —	1902. kilog.	1901. kilog.	1902. Francs.
Brome	—	100	—
Bromures	7.300	7.800	14.000
Iode brut ou raffiné	7.400	5.100	8.000
Iodures et iodoforme	14.100	28.600	121.000
Phosphore blanc	60 800	86.500	182 000
Phosphore rouge	19 100	35.900	122.000
Acides acétique	342 400	274.300	53 000
Acides arsénieux	8.700	2 200	3.000
Acides borique	206100	184.700	86.000
Acides chlorhydrique	894.100	828 300	44 000
Acides citrique liquide (jus de citron naturel ou concentré)	79 300	79.800	40.000
Acides citrique cristallisé	59.100	59.900	149.000
Acides gallique cristallisé	4.300	100	29 000
Acides nitrique	585.400	431 700	117 000
Acides oléique	2.240.000	2.424.500	423.000
Acides oxalique	3.300	1.800	2.000
Acides stéarique	1.852 900	1.193.300	814.000
Acides sulfurique	1.760.000	1.666.400	87.000
Acides tannique ou tannin	198 600	30.700	334.000
Acides tartrique	256.300	204 300	484.000
Extraits de châtaignier ou autres sucs tannins extraits des végétaux	16.383.000	16.688.900	2.696.000
Oxydes de cobalt safre, smalt et azur	10 300	5 500	27.000
Oxydes de cobalt pur	2.100	800	45.000
Oxydes de cuivre	53 700	21.900	12.000
Oxydes de fer	64.300	67.300	8.000
Oxydes de plomb	979.300	757.900	95.000
Oxydes de zinc	1 218.900	952.400	573 000
Bioxyde de baryum	10.200	2 100	10.000
Ammoniaque (alcali volatil)	66.500	71 200	10.000
Magnésie calcinée	14 300	28.200	17.000
Potasse et **Carbonate** de potasse, Angleterre	1 676.800	1.366.800	
Potasse et **Carbonate** de potasse, Belgique	4.418.400	2.975.300	
Potasse et **Carbonate** de potasse, Autres pays	261.300	259 100	
TOTAUX	6.356.500	4.601.200	2 282.000
Cendres végétales vives ou lessivées	7.100	2.800	—
Salin de betterave	605 100	147.200	73 000
Soude caustique	4.699.100	4.674.100	1.100.000
Soude naturelle ou artificielle (carbonate de soude) brute	2.927.700	731.000	174.000
Soude naturelle ou artificielle raffinée, Sel de soude	12.746.900	23.043.600	1.054.000
Soude naturelle ou artificielle raffinée, Cristaux de soude	1.499.600	1.862.500	84.000
Natron	32.100	21.400	1.000
Bicarbonate de soude	138 400	221 600	26.000
Sels de soude non dénommés	683.900	485.400	51.000
Sel marin, sel de saline et sel gemme bruts ou raffinés autres que blancs	64 999.200	86.180.000	903 000
Sel marin, sel de saline et sel gemme raffinés blancs	11.028.500	18.380.000	262.000
Sels ammoniacaux bruts	1.544.600	2.736.400	399.000
Sels ammoniacaux raffinés	222.100	314.800	193.000
Sels de cobalt	500	7.700	9.000
Sels d'argent	2.000	1.800	69.000
Sels d'étain	8.600	12.300	15.000
Sels de plomb, pr. chim. et coul. à base de plomb non dénom.	216.800	97 400	63.000
Acétates de cuivre brut	250.100	51.200	211.000
Acétates de cuivre raffiné, en poudre	77 500	35.400	105.000
Acétates de cuivre cristallisé	85.200	147.800	153.000
Acétates de fer (Voir Pyrolignites.)			
Acétates de plomb	214.800	49.200	7.000
Acétates de soude	226.300	146.800	60.000
Alcool méthylique	79.400	77.800	52.000
Alumine anhydre	—	—	—
Alun d'ammon. ou de potasse	115.600	116.100	13.000

Importation (Suite).

Marchandises et provenances. —	1902. kilog.	1901. kilog.	1902. francs.
Glycérine	203.200	295.600	26.000
Nitrates de potasse	1.039.700	433.200	428.000
Nitrates de soude — Chili	120.543.500	158.314 500	
Nitrates de soude — Autres pays	65.400	34.500	
Totaux	120 608.000	158.340 000	27.728.000
Oxalate de potasse	62.000	68.500	57.000
Silicate de soude ou de potasse	47.800	40.007	4.000
Sulfates d'alumine	1.106.500	794.100	111.000
Sulfates de cuivre	17.363.300	14.102.300	7.554.000
Sulfates de fer	6.900	27.400	—
Sulfates de magnésie calciné	1.166.700	755.000	79.000
Sulfates de potasse	704 600	2.330.000	155.000
Sulfates de soude	1.455.700	891.500	1.000
Sulfate et autres sels de quinine	300	—	—
Sulfite et bisulfite de soude	132.500	63.000	14.000
Hyposulfite de soude	35 400	20.800	6 000
Sulfure d'arsenic	65.900	66.400	36.000
Sulfure de mercure en pierres	—	200	—
Sulfure de mercure pulvérisé	13 300	11 100	85.000
Tartrates de potasse — Lie de vin	3.324.500	3.565.800	727.000
Tartrates de potasse — Tartre brut	957 500	1.617.800	1.130 000
Tartrates de potasse — Cristaux de tartre	56.800	47 200	82.000
Tartrates de potasse — Crème de tartre	5.100	41.500	8.000
Prussiates de potasse et de soude	64.700	77 600	57.000
Superphosphates de chaux	32.231 000	39.741.800	1.495.000
Engrais chimiques	25.832.100	36.656.200	1.544.000
Produits dérivés du goudron de houille. — Produits obtenus directement par la distillation du goudron de houille	12.679.900	16.479.900	1.619.000
Produits dérivés du goudron de houille. — Produits dérivés des produits de la distillation de la houille	1.199.300	1.039.000	3.447.000
Celluloïd brut en masse, en plaques ou en feuilles	62.200	77.900	326.000
Produits chimiques non dénommés — à base d'alcool	64.400	42.200	909 000 193.000
Produits chimiques non dénommés — autres	5.190.500	6.280.700	321.000 2.916.000

IMPORTATION DES TEINTURES PRÉPARÉES
ET DES COULEURS EN FRANCE
(COMMERCE SPÉCIAL)

Marchandises et provenances —	1902. kilog.	1901. kilog.	1902. francs.
Cochenille	179.800	182.600	437.000
Kermès animal	—	800	—
Indigo. Indes anglaises	302.500	355.800	
Indigo. Autres pays	273.700	245.400	
Totaux	576 200	6012.00	4.706.000
Indigo-Pastel, indigue, inde-plate et boules de bleu	300	—	—
Cachou en masse	1.619.800	2.870.800	813.000
Rocou préparé	33.700	131.500	20.000
Orseille préparée — humide en pâte	300	300	—
Orseille préparée — sèche (Cudbéard ou extraits)	4.700	57.00	7.000
Extraits de bois de teintures et d'autres espèces tinctoriales — Garancine	—	100	—
Extraits … — Autres. Noirs	107,400	134.700	123.000
Extraits … — Autres. Rouges	28.200		35.000
Teintures dérivées du goudron de houille. — Acide picrique	100	—	—
Teintures … — Alizarine artificielle	79.800	103.100	307.000
Teintures … — Autres	813.100	630.700	2.553.000
Outremer	61.700	102.800	64.000
Bleu de Prusse	45.800	36.500	73.000

Exportation (Suite).

Marchandises et destinations —	1902. kilog.	1901. kilog.	1902. francs.
Alunite calcinée ou moulue	—	—	—
Borax. brut	253.600	102.200	88.000
Borax. mi-raffiné ou raffiné	204 500	315 200	77.000
Borate de chaux	10.100	6 300	2.000
Carbonates de magnésie	10.300	27.400	4.000
Carbonates de plomb	1.181.700	1.286.300	75.000
Chlorates de potasse	2.363.300	1 324.400	214.000
Chlorates de soude, de baryte et autres	470.500	469.100	479.000
Permanganate de potasse	5.700	3 500	4 000
Chlorures de chaux	9.569.700	7.095.100	1.863 000
Chlorures de magnésium	35.100	13.200	2.000
Chlorures de potassium	489.700	428.600	19.000
Chromates de plomb	900	14.700	1.000
Chromates de potasse et de soude	24.300	5.000	9 000
Éther acétique et sulfurique	19.700	29.800	28.000
Chloroforme	5.600	2.000	9.000
Collodion	2.100	2 000	1.000
Glycérine	4.115.600	3.681 000	4.630.000
Kermès minéral	106.500	128.000	181.000
Nitrates de potasse	559.600	765.300	183 000
Nitrates de soude	3.510.100	4.646 700	796.000
Oxalate de potasse	1.100	1.800	1.000
Pyrolignite de fer	158.900	170.000	8.000
Pyrolignite de plomb	231.500	123.300	—
Pyrolignite de chaux	16.700	10.300	3.000
Silicates de soude ou de potasse	200.800	2.5.600	20.000
Sulfates d'alumine	5.300	13.300	1.000
Sulfates de cuivre	1.985.700	2.533 100	647 000
Sulfates de fer	779.300	647.400	31.000
Sulfates de magnésie calcinée	391.100	273.900	25.768
Sulfates de potasse	294.400	509.400	65.000
Sulfates de soude	12.014 800	7.691.800	529 000
Sulfates de zinc	6.800	3 000	1.000
Sulfate et autres sels de quinine	47.300	28.100	2.449.000
Hyposulfite de soude	33.400	64.700	3.000
Sulfure de mercure pulvérisé	17.600	5 400	17 000
Tartrates de soude — Lie de vin	710.300	898.900	152.000
Tartrates de soude — Tartre brut	2.526.700	3.258.200	3.211.000
Tartrates de soude — Cristaux de tartre	10.000	54.700	15.000
Tartrates de soude — Crème de tartre, Angleterre	986 600	1.203.700	
Tartrates de soude — Crème de tartre, Autres pays	773.200	834.800	
Totaux	1.759.800	2.038.500	2.850 000
Tartrates de soude — Autres	1.200	7.500	2.000
Prussiates de potasse et de soude	311.600	401 300	388.000
Superphosphate de chaux	41.072.300	37.831.400	2.325.000
Engrais chimiques	53.602.500	48.640.700	3.214.000
Produits chimiques dérivés du goudron de houille. — Produits obtenus directement par la distillation du goudron de houille	1.371 600	2.443.700	157.000
Produits chimiques dérivés du goudron de houille. — Produits dérivés des produits d la distillation de la houille	187 300	239.000	338.000
Celluloïd brut	98.700	58.100	689.000
Produits chimiques non dénommés — à base d'alcool	19.300	19.300	135.000
Produits chimiques non dénommés — autres	6.599.000	5.932.400	3.071.000

EXPORTATION DES TEINTURES PRÉPARÉES
ET DES COULEURS FRANÇAISES
(COMMERCE SPÉCIAL)

Marchandises et destinations —	1902. kilog.	1901. kilog.	1902. francs.
Cochenille	127.300	127 300	311.000
Kermès animal	—	1.000	—
Indigo	209.600	208.100	1.213.000

Importation (Suite).

Marchandises et provenances	1902. kilog.	1901. kilog.	1902. francs.
Carmins communs	800	1.200	4.000
Carmins fins	100	—	6.000
Vernis. à l'alcool	11.300	10.100	24.000
Vernis. à l'essence, à l'huile ou à l'essence et à l'huile mélangées	640.600	605.100	843.000
Encre à dessiner en tablettes	1.400	900	14.000
Encre à écrire ou à imprimer	62.700	57.700	60.000
Noir d'imprimeur en taille-douce	3.800	3.400	6.000
Noir d'Espagne et de fumée	654.100	728 300	299.000
Noir minéral naturel	138.900	124.900	19.000
Crayons simples en pierres	44.700	50.200	39.000
Crayons composés à gaine de bois	51.100	63.000	133.000
Mines pour crayons (noires et de couleur)	400	400	—
Charbons préparés pour éclairage électrique	47.800	43.500	76.000
Ocres broyées ou autrement préparées	176.200	289.500	10.000
Terres de Cologne, de Cassel, d'Italie, de Sienne et d'Ombre	91.500	166.100	16.000
Verts de Schweinfurt et verts métis, cendres bleues ou vertes	17.500	8.700	14.000
Verts de montagne, de Brunswick, et autres verts résultant du mélange du chromate de plomb et du bleu de Prusse	41.500	33.400	14.000
Talc pulvérisé	2.008.300	1.983.100	99.000
Couleurs broyées à l'huile	210.000	135.100	14.000
Couleurs en pâte, préparées à l'eau pour papiers peints	54.600	45.500	9.000
Bronze en poudre ou en paillettes, brocart et produits assimilés au brocart	40.900	40.500	170 000
Couleurs *non dénommées.* Fr.	1.609.200	923.000	687.000

IMPORTATION DES TEINTURES ET TANNINS EN FRANCE (COMMERCE SPÉCIAL)

Marchandises et provenances	1902. kilog.	1901. kilog.	1902. francs.
Garance en racine, moulue ou en paille	114.500	165.800	51.000
Curcuma en racine	61.800	143.300	37.000
Curcuma en poudre	2 300	400	1.000
Quercitron	386.000	498.600	46.000
Lichens tinctoriaux	236.500	174.000	83.000
Écorces à tan, moulues ou non. Belgique	500 500	428 000	
Algérie	1.475.500	1.570.900	
Autres pays	538.200	459.900	
Totaux	2.514.200	2.448.800	277.000
Sumac, Fustet et épine-vinette. Écorces, feuilles et brindilles. Italie	2.724.900	2.568.100	
Autres pays	577.000	82.200	
Totaux	3.301.500	2.650.300	726.000
moulus Italie	1.547.400	1.955.700	
moulus Autres pays	195.900	35.600	
Totaux	1.743.300	1.991.300	418.000
Noix de galle et avelanèdes entières concassées ou moulues. Turquie	1.150.400	1.408 000	
Autres pays	2.538.700	1.715.000	
Totaux	3.689.100	3.123.000	576.700

Exportation (Suite).

Marchandises et destinations	1902. kilog.	1901. kilog.	1902. francs.
Indigo-Pastel, indigue, inde plate et boules de bleu	34.600	54.200	37.000
Cachou en masse	211.400	296.800	23.000
Rocou préparé	39.600	35.800	24.000
Orseille préparée humide en pâte	18.800	18.100	9.000
Orseille préparée sèche (cudbéard ou extrait)	5.700	7.500	9 000
Extraits Garancine	20.600	26.600	20.000
Extraits de bois de teinture et d'autres espèces tinctoriales. Autres. Allemagne	3.331.200	2.787.500	
Belgique	1.201.000	1.273.200	
Angleterre	721.500	525.700	
États-Unis	198.900	185.500	
Autres pays	2.483.200	2.636.700	
Totaux	7.944.800	7.409.000	6.030.000
Teintures dérivées du goudron de houille. Alizarine artificielle	3.000	4.900	—
Acide picrique	1 900	600	4.000
Autres	435.800	433.300	346.000
Outremer	559.900	584.400	601.000
Bleu de Prusse	28.300	34 000	31.000
Carmins. communs	4.000	3.600	16.000
Carmins. fins	3 700	3.100	89 000
Vernis. à l'alcool	74.900	61.100	180.000
Vernis. à l'essence, à l'huile ou à l'essence et à l'huile mélangées	784.800	694.400	686.000
Encre à écrire ou à imprimer	855.400	912.100	1.315.000
Noir. d'ivoire	100	200	—
Noir. d'imprimeur en taille-douce	—	—	—
Noir. de fumée	287.300	184.500	132.000
Noir. minéral	31.600	35.200	4.000
Crayons composés à gaine de bois	23.700	20.500	45.000
Charbons préparés pour l'éclairage électrique	260.500	334.100	452.000
Ocres broyés ou autrement préparés	11.786.700	11.418.600	707.000
Verts de Schweinfurt et vert métis, cendres bleues ou vertes	17.500	13.100	14.000
Verts de montagne, de Brunswick et similaires	11.200	12.500	3.000
Talc pulvérisé	1.849.200	2.248.000	109.000
Couleurs fines pour tableaux	200	4.100	2.000
Couleurs broyées à l'huile	1.588.300	1.410.800	646.000
Couleurs en pâtes, préparées à l'eau, pour papiers peints	119.400	120.100	51.000
Couleurs bronze en poudre ou en paillettes, brocart ou produits assimilés au brocart	15.000	11.600	92.000
Couleurs non dénommées	234.400	139 500	235.000

EXPORTATION FRANÇAISE DES TEINTURES ET TANNINS (COMMERCE SPÉCIAL)

Marchandises et destinations	1902. kilog.	1901. kilog.	1902. francs.
Garance en racine moulues ou en paille	15.800	11.800	8 000
Curcuma en racine	43.300	51 000	26.000
Curcuma en poudre	5.100	700	3.000
Quercitron	8.000	17.200	1.000
Lichens tinctoriaux	13.400	5.200	5.000
Écorces à tan, moulues ou non. Belgique	2.946.400	5.286.800	
Allemagne	11.064 300	10.632.100	
Suisse	3.072.600	2 839.000	
Autres pays	1 200.400	1.811.900	
Totaux	18.283.700	20.569.700	2.048.000

Importation (Suite).

Marchandises et provenances	1902. kilog.	1901. kilog.	1902. francs.
Libidibi et autres gousses tinctoriales	188.400	543.400	11.000
Safran. Espagne	39.800	37.900	
Safran. Autres pays	200	1.100	
Totaux	40.000	39.000	1.686.000
Autres teintures et tannins.	497.700	486.200	33.000

IMPORTATION DES HUILES, GOMMES
RÉSINES ET ESPÈCES MÉDICINALES EN FRANCE
(COMMERCE SPÉCIAL)

Marchandises et provenances	1902. kilog.	1901. kilog.	1902. francs.
Huiles fixes pures — d'olive. — Espagne	11.345.400	4.865.100	
Italie	5.975.600	3.742.100	
Algérie	4.395 400	2 699.200	
Tunisie	3.523 700	8.031 800	
Autres pays	279.000	2.238.500	
Totaux	25.519.100	21.576.700	8.975.000
de palme. — Côte oc. d'Af	7.165.600	—	
Poss. angl. d'Af. (Partie occid.).	6.524.300	4.420.700	
Autres pays	1.674.500	6.417.300	
Totaux	15.364.400	10.837 800	5 690.000
de coco, de touloucouna, d'illipé et de palmiste	3.187.900	579 400	1.268.000
de ricin et de pulghère	5.000	2.900	—
de lin	629.600	979 700	54.000
de ravison	2.300	1 600	1.000
de coton	18.464 200	33.343 200	7.199.000
de sésame	20.500	3.900	2.000
d'arachides	78.200	61.200	12 000
de colza	144.500	94.500	4.000
de moutarde	—	—	—
d'œillette	—	500	—
de pavot	4.300	—	—
de navette	13 000	12.100	9.000
autres	196 000	321.400	3.000
Huiles fixes aromatisées	300	1.000	3.000
Huiles volatiles et essences — de rose	1.681	1.155	770.000
de géranium rosat	23.300	6.600	1.177.000
toutes autres	225.900	176.900	6.542.000
Cire végétale de carnauba, de myrica et autres	367.600	218.000	281.000
Gommes pures — d'Europe	14 500	16.200	10 000
exotiques	4.721.800	3.634.100	6.213.000
Gemmes et résines brutes, colophanes, brais, poix, pains de résine et autres produits résineux indigènes	324.100	381.400	18.000
Goudron végétal	195 002	86.700	159.000
Huile de résine	89.000	14.100	1.000
Résines et autres produits résineux exotiques autres que de pin et de sapin — Scammonée	2.100	7.000	70.000
Autres	1.200.300	1.532.300	2.347.000
Essences de térébenthine	451.500	200.800	7.000
Baumes. — Benjoin	108.000	47.300	116 000
de copahu	6.800	4.500	27.000
autres	50 900	61.300	223.000
Sucs d'espèces particulières. — Camphre brut	437 600	178.800	137 400
Camphre raffiné	72.600	69.900	302.000
Caoutchouc et gutta-percha bruts, ou refondus en masse	4.070.600	4.116.400	30.063.000

Exportation (Suite).

Marchandises et provenances	1902. kilog.	1901. kilog.	1902. francs.
Sumac, fustet et épine vinette — Écorces, feuilles et brindilles	89.300	61,400	12 000
moulus	20.200	62.900	2.000
Noix de galle et avelanèdes entières concassées ou moulues.	135.700	303.100	82.000
Libidibi et autres gousses tinctoriales	257.400	113 100	15.000
Safran	35.600	34.700	1.659 000
Autres teintures et tannins.	458.500	310.400	24.000

EXPORTATION FRANÇAISE DES HUILES
GOMMES, RÉSINES, ESPÈCES MÉDICINALES
(COMMERCE SPÉCIAL)

Marchandises et destinations	1902. kilog.	1901. kilog.	1902. francs.
Huiles fixes — d'olive	8.902 000	10.570.500	2 043 000
de palme	490.100	187.500	62.000
de coco, de touloucouna d'illipé et de palmiste	4.116.100	4.135.600	1.681.000
de lin	2.293.300	4 288.000	1 045.000
de coton	3.246.200	2 968.600	487.000
de sésame	6 551.000	6.999 500	3.522 000
d'arachides	3.104 600	3 023 000	1.463 000
de colza	1 367.500	1.389.600	689.000
d'œillette	699.700	615.700	518.000
de ricin et de pulghère	3 656.700	4.265.500	2.009.000
de pavot	210.400	208 700	88.000
de ravison	—	13.000	—
autres	1.122 700	1.107 700	470.000
Huiles fixes aromatisées	4.100	3 500	31 000
Huiles volatiles ou essences — de rose	1.386	2 734	273.000
de géranium-rosat	5.700	13 800	172 000
autres	322.900	219.200	812.800
Cire végétale de carnauba, de myrica et autres	101.400	51.200	8.000
Gommes pures — d'Europe	57 900	62.600	40.000
exotiques — Angleterre	651.200	608 100	
Autres pays	953.700	1.007 900	
Totaux	1.604.900	1.616.000	1.780.000
Gemmes et résines brutes, colophanes, poix, pains de résine, et autres produits résineux indigènes	13.948.700	9.535.100	1.108.000
Goudrons	576.500	761 200	60.000
Huile de résine	1 68.400	328.700	24.000
Résines et autres produits résineux exotiques autres que de pin et de sapin — Scammonée	300	8.700	4.000
autres	405.000	288.200	533.000
Essence de térébenthine	2.356.700	903.500	1.251.000
Baumes — Benjoin	69 000	53.600	56.000
de copahu	1.200	2.700	3.000
autres	28.900	47.500	17.000

Importation (Suite).

Marchandises et provenances	1902. kilog.	1901. kilog.	1902. francs.
Sucs d'espèces particulières. — Glu	4 000	1.000	2.000
— Manne	19.900	19 900	38.000
— Aloès	33.200	67 100	12.000
— Opium	17.500	22 800	99 000
— Jus de réglisse	699.800	881.900	258.000
— Sarcocolle, kino et autres sucs végétaux désséchés	1.200	400	3.000
Racines — Guimauve et althéa	900	3 200	—
— Réglisse	1.032.400	1.928.500	411.000
— autres	741.000	663.900	2 197.000
Herbes, fleurs et feuilles	494.800	439.500	1.083.000
Écorces — de citron, d'orange et de leurs variétés	104.100	102.400	65.000
— de quinquina	612.000	626.900	1.702.000
— autres	24.700	20.300	22.000
Lichens autres que ceux qui sont propres à la teinture	33.400	3.900	25.000
Fruits. — Baies d'airelles et de sureau	600	1.000	—
— Casse et tamarins	103.600	47.000	24.000
— autres	456.800	458.600	1.163.000

Exportation (Suite).

Marchandises et destinations	1902. kilog.	1901. kilog.	1902. francs.
Sucs d'espèces particulières. — Camphre brut	59.800	46.500	14.000
— Camphre raffiné	17.900	14.900	57.000
— Caoutchouc et gutta-percha	1.982.400	2.514.000	12.665 000
— Glu	4.300	1.500	2.000
— Manne	10.000	4.100	3 000
— Aloès	13.600	33.100	3.000
— Opium	13.300	17.800	4.000
— Jus de réglisse	673 100	791.300	232.000
Racines — Guimauve et althæa	5 500	9 800	5.000
— Réglisse	465.600	469 000	184.000
— autres	580 900	586 400	1.753.000
Herbes, feuilles et fleurs	503.600	520.200	1.089.000
Écorces. — de citron, d'oranges et leurs variétés	62.600	70.500	32 000
— de quinquina	48 300	131 300	42.000
— autres	7.700	14.700	6.000
Lichens	73.000	109.300	55.000
Fruits — Baies de sureau, de myrtille et d'airelle	25 400	16.800	10.000
— Casse et tamarin	112.900	43.700	29.000
— autres	295.000	286.500	734.000

IMPORTATION DES MINERAIS

MÉTAUX RARES, HOUILLES, BITUMES, PÉTROLES, ETC. EN FRANCE (COMMERCE SPECIAL)

Marchandises et provenances	1902.	1901.	1902. francs
Pyrites (sulfures de fer) Qm.	935.427	1.138.023	2.339.000
Soufre. — non épuré (minerai compris). Qm.	449.524	661.625	4.720.000
— épuré, en canons. »	541	2.401	7 000
— sublimé »	3.647	31.227	31.000
Houille crue. Quint. mét. — Angleterre. »	36.544.800	40.677.500	
— Belgique. »	18.179.700	21.250.600	
— Allemagne. »	4.165.400	3.823.900	
— Etats-Unis. »	392.900	980.100 (Etats-Unis et Autres pays)	
— Autres pays. »	247 000		
Totaux Qm.	59.539.600	66.732.100	125.269.000
Houille carbonisée (coke). — Belgique. »	2.688.500	3.069.400	
— Allemagne. »	2.656.900	4.293.400	
— Etats-Unis. »	—	249.100 (Etats-Unis et Autres pays)	
— Autres pays »	194.800		
Totaux. Qm.	5.400.200	7.611.900	16.674.000
Houille agglomérée. — Angleterre. »	542.900	—	
— Belgique. »	1 690.000	—	
— Allemagne. »	54.800	—	
— Autres pays »	200	—	
Totaux Qm.	2.288.800	—	3.396.000
Graphite et plombagine »	14.789	13.695	347.000
Goudron et brai provenant de la distillation de la houille. Qm.	978 269	978.629	4.889.000
Bitumes »	148.160	176.447	875 000
Cire minérale ou ozokérite. — brute »	245	749	18 000
— raffinée. »	2.221	2.072	349 000
Jais »	33	14	23 000
Succin »	10	72	50.000
Huiles brutes de pétrole et de schiste. — Quantit. imposées au poids. Russie. »	27	13	
— Etats-Unis.	390.779	693.338	
— Autres pays.	218	22	
Totaux	391 024	693.373	4.427.000
— Quantit. imposées au volume. Russie. Hect.	421.400	426.200	
— » Qm.	351.869	352 036	
— Etats-Unis	1.081.200	886.900	
— » Qm.	864 900	693.520	
— Autres pays.	700	—	
— » Qm.	560	—	
Totaux. Hect.	1.503.300	1.100 118	12.660.000
Totaux. Qm.	1.217.329	901.138	

EXPORTATION FRANÇAISE DES MINERAIS

MÉTAUX RARES HOUILLES, BITUMES, PÉTROLES, ETC.

(COMMERCE SPÉCIAL)

Marchandises et destinations	1902.	1901.	1902. francs.
Pyrites (sulfure de fer). Qm.	304.830	215 500	762.000
Soufre. — non épuré, minerai compris. Qm.	168.779	172.312	1.772.000
— épuré, en canons ou autrement. Qm.	15.174	16.031	228.000
— sublimé, fleur de soufre Qm.	49.065	74 327	758.000
Houille crue — Belgique Qm.	2.418.000	1.729.600	
— Italie. »	74.400	67.400	
— Suisse »	1.149.400	1.025.100	
— Algérie »	2.800	18.300	
— Autres pays »	907.800	958.100	
— Provisions de bord. Navires franç. »	4.282.800	4.796.300	
— Provisions de bord. Navires étrang. »	1.356.000	1.431.700	
Totaux	10.191.400	10.926.500	9.650.000
Houille carbonisée (coke) — Belgique.	99.400	184.500 (Belgique, Suisse et Autres pays)	
— Suisse.	90.500		
— Autres pays.	139.200		
Totaux	329.100	184.500	954.009
Houille agglomérée — Belgique.	2.000	—	
— Suisse	45.800	—	
— Italie.	—	—	
— Autres pays	206.900	—	
— Provisions de bord. Navires franç.	791.100	—	
— Provisions de bord. Navires etrang.	11.200	—	
Totaux	1.057.000	—	1.299.000
Houille (Cendres de)	29.800	20.400	15.000
Graphite ou plombagine »	1.848	1.450	23.000
Goudron minéral et brai provenant de la distillation de la houille Qm.	116.972	108.022	576.000
Bitumes »	153.959	185.313	909.000

Importation (Suite).

Marchandises et provenances	1902.	1901.	1902. franc
Huile raffinées et essences de pétrole et de schiste — Quantités imposées au poids . . . Qm.	13	1.517	—
Quantit. imposées au volume — Russie. Hect.	56 500	13 900	
États-Unis .	213.700	226 800	
Autres pays.	5.600	8.700	
Totaux	275 800	248.809	4.395.000
Huiles lourdes et résidus de pétrole — Russie. Qm	247.436	262.734	
États-Unis	143.595	145.130	
Aut. pays.	23.251		
Totaux	414.282	407.864	4.095.000
Paraffine	5.367	5.783	228.000
Vaseline	414	436	25 000
Or et platine — Minerai . . . . kilogs	4.600	23.300	137 000
battus en feuilles . . .	204	110	653.000
tirés ou laminés . . .	222	397	666.000
filé	209	80	90.000
Platine brut en masse, lingots, barres, poudres, bijoux cassés, etc.	984	506	3.096 000
Argent — Minerai.	39.600	145.000	3.000
battu, tiré, laminé ou filé	3.805	1.259	116.000
Cendres d'orfèvres . . . . Qm	343.100	229.700	489 000
Aluminium	5.300	5.800	19.000
Fer minerai.	7.803 924	8.376.988	10.925.000
Cuivre minerai	86.453	66 985	12.105.000
Plomb minerai.	63.595	89.927	996.000
Etain minerai	2.888	3.071	264.000
Zinc minerai	253.760	425.148	4.314.000
Nickel minerai	204.151	234.513	2.450.000
Mercure natif	1.210	931	748.000
Antimoine minerai	1.632	2.284	6.000
Manganèse minerai	325.153	622 471	3.602.000
Cobalt minerai	53	7.993	21.000
Minerais non dénommés . . .	25.503	43.024	306.000

IMPORTATION DES SUCRES BRUTS

RAFFINÉS ET DES MÉLASSES EN FRANCE (COMMERCE SPÉCIAL)

Marchandises et provenances	1902. kilog.	1901. kilog.	1902. francs.
Sucres bruts. des colonies françaises — Guadeloupe .	14.526.000	18.710.000	
Martinique .	16.947.000	19.003.000	
Réunion. . .	23.873 000	30.644.000	
Mayotte. . .	1.553.000	1.465.000	
Nossi-Bé . .	—	—	
Autres poss.	139.000	207.000	
Totaux	57.043 000	79.019.000	9.185.000
Etrangers, de canne . .	31.000	2.350.000	76.000
Etrangers de betterave. .	61.000	—	—
Vergeoises	10.000	13.000	—
Sucres raffinés. — candis . . .	41.000	56.000	7.000
autres . . .	153.000	398.000	3.000
Mélasses — pour la distillation.	1.118.100	34.000	—
autres	84.300	72.300	2.000

IMPORTATION DES ENGRAIS,

DES OS CALCINÉS A BLANC ET DU NOIR ANIMAL EN FRANCE (COMMERCE SPÉCIAL)

Marchandises et provenances	1902. kilog.	1901. kilog.	1902. francs.
Engrais organiques — Guano. — Pérou . . .	1.291.200	1.800	
Autres pays.	189.500	21.700	
Totaux	1.480.700	23.500	290.000
autres (non compris les superphosphates de chaux)	23.064.500	20.814.600	2.297.000

Exportation (Suite)

Marchandises et destinations	1902. quintaux	1901. quintaux	1902. francs.
Huiles de pétrole et de schiste — brutes.	571	311	4.000
raffinées et essences . . . Hect.	51.500	55.100	402.000
Huiles lourdes et résidus de pétrole . . . . Qm.	93.895	70.157	145.000
Paraffine	2.297	1.510	76.000
Vaseline	296	165	6.000
Or et platine. — battus en feuilles. kilogs	282	469	903.000
tirée ou laminés . »	96	780	288.000
filés . . . . »	58	14	14.000
Platine brut, en masse, lingots, etc. . . . . kilogs	278	221	873.000
Argent battu, tiré, laminé ou filé . . . . kilogs	10.941	8.261	827.000
Cendres d'orfèvre . . . . Qm	159 500	128.500	121.000
Aluminium	3.004	2.096	1.050.000
Fer minerai	1.459.737	1.420.522	1.314.000
Cuivre minerai	96.094	82.329	13.806.000
Plomb minerai.	13.349	22.709	198.000
Étain minerai	790	2 691	74.000
Zinc minerai	197.064	168.504	3.350.000
Nickel minerai	104	26.814	1.000
Mercure natif	156	89	62.000
Antimoine minerai	4.589	3.195	36.000
Manganèse minerai	13.358	30 064	160.000
Cobalt minerai	393	2.362	157 000
Minerai non dénommés . . .	1.043	219	13.000

EXPORTATION FRANÇAISE DES SUCRES

BRUTS ET RAFFINÉS (COMMERCE SPÉCIAL)

Marchandises et destinations	1902. kilog.	1901. kileg.	1902. francs.
Sucres bruts. — des colonies françaises	16.055.000	25.497.000	3.528.000
de l'étranger	67.000	99.000	—
indigènes — Angleterre .	126.053.000	226.917.000	
Autres pays.	31.655 000	44.591.000	
Totaux.	157.108.000	271.508.000	32.993.000
Sucres raffinés. — candi.	143.000	150 000	42.000
en pains ou agglomérés — Angleterre.	28.028.000	43.242 000	
Belgique . .	115.000	82 000	
Italie	105 000	65.000	
Suisse . . .	7.157.000	7.977.000	
Turquie . .	6.773.000	4.493.000	
Maroc . . .	9.421.000	8.862.000	
Autres pays d'Asie . .	3.767.000	3.388.000	
Uruguay . .	1.893.000	485.000	
Rép. Argent	97 000	1.294 000	
Zone franche	2.424.000	2.373 000	
Algérie. . .	7.511.000	7.250.000	
Tunisie. . .	2.698.000	2.857.000	
Autres pays	3.788.000	4.081.000	
Totaux.	73.777.000	86.449.000	20.234.000
raffiné imparfaitem. .	7 294.000	9.810 000	1.824 000
vergeoises	5.639.000	4.179.000	1.063.000

EXPORTATION FRANÇAISE

DES ENGRAIS,

DES TOURTEAUX, DES OS CALCINÉS A BLANC ET DU NOIR ANIMAL (COMMERCE SPÉCIAL)

Marchandises et destinations	1902. kilog.	1901 kilog.	1902. francs.
Engrais. organiques — Guano	214.200	432.600	37.000
Superphosphates et produits similaires (*V. Produits chimiques.*)			
Autres, y compris les résidus de noir animal . . .	14.258.100	13.478.100	1.418.000

Importation (Suite)

Marchandises et provenances	1902. kilog.	1901. kilog.	1902. francs.
Os calcinés à blanc	2..065900	1.754.500	248.000
Noir d'os (noir animal)	761.800	764.300	145.000
Oreillons	3.759.900	4.012.200	436.000
Produits et dépouilles d'animaux non dénommés	3.626.200	3.400.700	2.911.000

Exportation (Suite)

Marchandises et destinations	1902. kilog.	1901. kilog.	1902. francs.
Os calcinés à blanc	14.700	79.100	2.000
Noir d'os (noir animal)	1.152.100	321.400	231.000
Oreillons	1.027.100	928.100	121.000
Autres produits et dépouilles d'animaux	126.500	163.400	107.000

IMPORTATION DES SUBSTANCES

PROPRES A LA MÉDECINE ET A LA PARFUMERIE

EN FRANCE (COMMERCE SPÉCIAL)

Marchandises et provenances	1902. kilog.	1901. kilog.	1902. francs.
Éponges brutes	313.300	348.400	3.278.000
Éponges préparées	6.200	10.300	276.000
Musc (pur, vésicules pleines ou vides et queues de rats musqués)	621	238	1.087.000
Cantharides desséchées, civette, castoréum et ambre gris	6.500	11 000	182.000
Autres substances	39.100	50.500	94.000

EXPORTATION FRANÇAISE
DES SUBSTANCES

PROPRES A LA MÉDECINE ET A LA PARFUMERIE

(COMMERCE SPÉCIAL)

Marchandises et destinations	1902. kilog.	1901. kilog.	1902. francs.
Éponges brutes	184.900	199.800	344 000
Éponges préparées	14.400	12.800	1.016.000
Musc	144	12	217.000
Cantharides desséchées, civette, castoréum, ambre gris	500	1.600	14.000
Autres substances	41.200	32.200	96.000

L'INDIGO

(*J. Soc. Arts.*, octobre 1901-818.)

M. M. E. F. Lavers a adressé une lettre au *British Indian Commerce* au sujet de l'indigo artificiel. Il prétend que ce produit artificiel est inférieur à l'indigo naturel et dit que les manufactures d'impressions sur étoffes qui ont employé la teinture artificielle reviennent maintenant à l'indigo naturel, le jugeant préférable, surtout au prix modéré où il est actuellement. Cette assertion a été faite si souvent que le gouvernement allemand, dans le but de favoriser le développement d'une industrie indigène, a fait faire des essais avec la nouvelle teinture, mais on a répété à maintes reprises que le résultat n'était pas satisfaisant et qu'il fallait faire de nouveaux essais.

« On nous dit que déjà, par suite de l'introduction de la nouvelle teinture, l'indigo, naturellement est moins cultivé ; la vérité est que, par suite de la prédominance des bas prix, le planteur n'a retiré aucun profit de la culture de ses terrains plus pauvres et que, dans des limites relativement restreintes, on se livre à des expériences avec d'autres produits dans certaines terres meilleures ».

M. Lavers ne croit pas qu'on puisse fournir des chiffres dignes d'être acceptés qui prouvent que la teinture artificielle ait influé sérieusement sur la consommation du produit naturel.

« Dans un récent rapport publié par la *Westminster Gazette*, au sujet de la situation de l'industrie de l'indigo en Allemagne et en France, on a cité des chiffres si visiblement inexacts qu'on reste stupéfait que l'auteur de l'article ait pu les avancer.

Ces chiffres ont été pris sans doute dans le rapport du Dr Rose où il est dit que l'Allemagne a cessé d'importer l'indigo et qu'elle est devenue un pays exportateur.

L'assertion que les importations en Allemagne sont tombées de 1 031 tonnes en 1886 à 118 en 1898 et qu'elles ont cessé complètement en 1899 est absolument dénuée de fondement.

« Les statistiques du marché de Calcutta montrent que l'Allemagne a pris plus d'indigo en 1898 et en 1899 (au moment où l'on croyait au succès de la teinture de la Badische) qu'en 1891 avant l'apparition de cette teinture et qu'elle continue à prendre sa part de la récolte.

« La France a pris encore 2 720 caisses la saison dernière à Calcutta et, quoique ce chiffre soit inférieur à celui de la saison précédente, il est encore supérieur à celui de certaines années de la dernière décade. Les importations en France sont tantôt beaucoup plus considérables, tantôt beaucoup plus faibles selon, les années, et varient en raison des fluctuations du marché terminal du Havre.

« Un sentiment de malaise a été produit et entretenu par différentes causes qui ont révolutionné cette industrie et ni les acheteurs, ni les marchands ne prendront les marchandises en aussi grande quantité qu'autrefois. La conséquence de la pression exercée pour vendre la récolte est une baisse sérieuse des prix. Le remède tout indiqué est un mode de vente meilleur.

« Il est hors de doute que la concurrence de l'indigo artificiel et le bruit qui s'est fait autour de ce nouveau produit n'aient eu une influence néfaste sur les marchés d'indigo naturel et que, par suite, les planteurs n'aient été poussés à faire de nouveaux efforts pour réduire le prix de revient de la production. On a réalisé des économies de différentes sortes ; on a tenté et on tente encore d'augmenter le rendement de la plante en même temps qu'on s'efforce d'améliorer la qualité du produit, mais jusqu'ici il est impossible de dire dans quelle mesure on a réussi.

Des critiques disent aux planteurs que, depuis des

années, ils n'ont rien fait pour perfectionner leurs méthodes, tandis que d'autres, peut-être plus au courant de la question, jugent, qu'en réalité, les anciens procédés suffisent à extraire de la plante presque tout ce qui en vaut la peine et quant au reste. l'application des méthodes scientifiques au mode de culture et de fabrication, plus de soin et de propreté, certains perfectionnements du matériel récemment adoptés constituent des progrès importants, sinon le maximum des progrès à espérer.

Il est certain que les dernières expériences pour l'application des produits chimiques en vue d'aider la fermentation n'ont pas eu les résultats qu'on en attendait.

Les engrais peuvent améliorer les plantations d'indigo, mais leur emploi ne fera pas précisément diminuer le prix de revient de la production, à moins que les résultats ne soient bien merveilleux.

Toutes ces questions reçoivent d'ailleurs en ce moment l'attention qu'elles méritent.

EXTRACTION DE L'INDIGO
DANS LES SUCRERIES

Imperial Institute Journal.
Octobre 1901.

A l'époque actuelle, l'industrie de l'indigo dans l'Inde est l'objet de l'attention générale et on a conseillé aux planteurs de combiner la culture de la canne à sucre avec celle de l'indigo. Dans son numéro du 18 juillet 1901, le « Pioneer » publie une lettre d'un correspondant qui va même plus loin et propose d'installer un matériel qui puisse convenir aussi bien à la fabrication du sucre de canne qu'à la production de l'indigo.

Il recommande fortement le procédé de diffusion pour le traitement de la canne à sucre qui ne présente qu'un inconvénient, celui d'exiger une plus grande quantité de combustible pour l'évaporation du liquide qui est en surplus ; ce procédé a l'avantage de donner un rendement plus considérable de sucre blanc de meilleure qualité que celui qu'on obtient en écrasant les cannes à sucre dans les moulins ; de plus, le procédé de diffusion convient mieux que tout autre à la fabrication du sucre de betterave ; industrie qui, assure le correspondant, est appelée à prendre un rang important parmi les industries sucrées de l'Inde dans un avenir très prochain.

Après avoir attiré l'attention sur ce point, c'est-à-dire sur les avantages que présente le procédé de diffusion dans la fabrication du sucre, le correspondant estime que les batteries de diffusion qui ont effectué l'extraction de la canne à sucre pourront parfaitement remplacer les cuves de trempage employées dans le traitement de l'indigo.

On ne sait pas grand chose actuellement des meilleures conditions où, régulièrement, le trempage doit avoir lieu, etc., et, pour tout dire, on admet généralement que les procédés actuels ne permettent pas de retirer de la plante tout ce qu'elle serait susceptible de donner.

La diffusion consisterait en une longue suite de lavages ou de trempages qui ne prendrait fin qu'avec l'épuisement complet de la plante ; et ce traitement donnerait encore de meilleurs résultats si l'on employait l'eau très chaude, ainsi que le recommande le Dr Schulte qui a reconnu qu'on obtenait de cette manière un rendement plus considérable et de meilleure qualité, quoique ses expériences aient été plutôt contrariées par les cuves découvertes où elles avaient été faites.

Si l'on constate que la fermentation qui, suppose-

t-on, se produit dans les cuves, a lieu vraiment et qu'elle constitue une nécessité, il est probable que les batteries de diffusion deviendraient inutiles, puisqu'elles ne permettent pas le contact prolongé de la plante avec la même portion d'eau. Dans ces conditions, un double trempage complet, dans une cuve perfectionnée à cet effet, répondrait mieux aux exigences du problème.

Il reste donc à trouver l'une ou l'autre des deux méthodes suivantes : 1° un trempage plus sérieux et plus complet et 2° un procédé de diffusion qu'on puisse prolonger jusqu'à ce que des essais montrent qu'il ne reste plus d'indigo à extraire de la plante.

LES MINES DE PLOMB
EN ANGLETERRE

(*Chem. Trade J.*, novembre 1901.)

A une réunion de la Société géologique de Manchester, M. T. Dickinson a lu une communication sur les districts des mines de plomb du nord de l'Angleterre et du comté de Derby. Le changement survenu dans cette industrie minière est prouvé par le rendement du minerai de plomb dans le comté de Derby de 1858, soit 6 277 tonnes. En 1878, il s'est abaissé à 2 090 tonnes; ce chiffre s'est un peu relevé en 1900 (surtout grâce au rendement d'une des mines) et le rendement a été de 4 395 tonnes. Dans les quatre comtés du nord, la production de minerai de plomb a été de 7 176 tonnes en 1900. Sur ce total, Cumberland a fourni 1 321 tonnes, Durham, 3 849; Northumberland, 520 et Westmorland, 1 486.

Tous ces chiffres indiquent une grande baisse dans la production par rapport aux rendements d'autrefois.

Pendant les trois années qui se sont terminées en 1768, le rendement annuel des seules mines d'Altson Moor s'élevait en moyenne à 8 244 tonnes, soit plus de six fois la production actuelle de tout le Cumberland, il était bien supérieur à la production actuelle des quatre comtés réunis. La diminution a été générale dans toute l'étendue du Royaume-Uni.

D'après les rapports des inspecteurs des mines de Sa Majesté, la production totale de minerai de plomb en 1900 n'a été que de 32 010 tonnes, tandis que pendant les dix années ayant pris fin en 1882, elle était en moyenne de 73 357 tonnes annuellement. Si l'abaissement de la production ne concernait que des sources isolées, on pourrait l'attribuer à une mauvaise direction locale, mais comme il est constaté dans tout le pays, à l'exception de quelques mines favorisées, il semble devoir être attribué à des causes contre lesquelles le pays était impuissant. Une des causes principales semble avoir été l'importation à bas prix des minerais, provenant des mines étrangères d'argent et autres, dont le plomb était un produit résiduel.

ARACHIDES, GOMME ET CAOUTCHOUC
AU SÉNÉGAL (AFRIQUE OCCIDENTALE)

(*Foreign Office Annual Series*, n° 2723.)

Les exportations pour l'année 1900 sont évaluées à 1 317 285 livres sterling, ce qui représente un excédent de 375 428 livres sterling sur l'année précédente. L'accroissement est dû surtout au rendement considérable d'arachides dont on a expédié en Europe 138 708 tonnes, évaluées à 969 612 livres.

Les exportations se sont réparties de la manière suivantes dans les différents pays : la France a reçu des arachides, de la gomme, du caoutchouc, etc. ; la Hollande a pris pour 85 318 livres sterling d'arachides ; l'Allemagne, 55 218 livres sterling d'arachides ; la Belgique, 24 134 livres sterling d'arachides, 373 livres sterling de gomme et 4 365 livres sterling de caoutchouc; le Royaume-Uni, 1 212 livres sterling d'ara-

chides, 385 livres sterling de gomme et 6 476 livres sterling de caoutchouc.

La culture des arachides, le principal produit du pays, est très répandue entre Dakar et Saint-Louis, elle est très simple. Au commencement de la saison pluvieuse, vers le mois de juin, on sème la graine et vers novembre ou décembre, elle est arrivée à pleine maturité.

Le caoutchouc, qui comprend trois variétés : le *Ficus Vogelii*, le *Landolphia Fomentosa* et l'arbre *Ceara*, est l'objet de l'attention du Gouvernement, car il est considéré comme la principale ressource de

la colonie dans le cas où le commerce des arachides viendrait à faire défaut.

A cet effet, on a fait des plantations à Casamance et dans la région de Mayes, près de la côte entre Dakar et Saint-Louis, où le sol est le plus favorable. Les producteurs sont encouragés à ne préparer pour le marché que les meilleures qualités.

LE SOUFRE AU JAPON

(*Chem. and. Druggist*, octobre 1901.)

On a débuté aux prix de 2,25 yens (1), le picul, et terminé à 2,28 yens le picul.

Les exportations tendent à augmenter dans une proportion très sensible, par suite de la demande plus active de l'étranger.

L'exportation pendant les dix dernières années, a aiteint les chiffres suivants :

Année	Catties	Yens
1891	31 663 045	284 832
1892	21 844 290	280 963
1893	17 373 205	238 832
1894	21 103 646	244 542
1895	26 445 913	296 136
1896	20 507 630	308 588
1897	15 322 307	321 341
1898	21 045 468	472 014
1899	27 806 719	574 868
1900	29 726 987	698 284

(1) 1 yen = 2 schill. 0 1/2 d. + 1 picul = 133,3 livres. 100 cattres = 1 picul.

Le Propriétaire-Gérant : Dr G. Quesneville.

Saint-Amand (Cher). — Imp. Bussière.

Saint-Amand (Cher). — Imprimerie Littéraire et Scientifique, Bussière

OCTOBRE 1902

LE MERCURE SCIENTIFIQUE

MÉMORIAL DE CHIMIE INDUSTRIELLE, DE PHARMACIE ET D'HYGIÈNE

(COMPLÉMENT DU *MONITEUR SCIENTIFIQUE*)

Prix du numéro : 50 c. — Pour un an, France : 5 fr. — Etranger : 6 fr.

Direction et Administration : 12, rue de Buci, Paris.

SOMMAIRE

DU

NUMÉRO DE SEPTEMBRE 1902

DE LA

MÉDECINE SCIENTIFIQUE

Prix : Pour un an, France, 6 fr. — Etranger, 7 fr.
Pour les abonnés du *Moniteur Scientifique*, 5 fr.

DIRECTEUR :

G. QUESNEVILLE

DOCTEUR ÈS SCIENCES, DOCTEUR EN MÉDECINE
Professeur agrégé à l'Ecole de pharmacie

Le tétanos et les injections de gélatine; par le Prof. Krause.

Pathologie interne :

Rôle de l'intoxication dans les accidents mortels de l'appendicite ; par le Prof. Dieulafoy. — L. Popov : De l'asthme cardiaque.— F. Rozé : Du rhinophyma.

Bactériologie :

Le sérodiagnostic de la fièvre typhoïde, du choléra, de la dysenterie et des eaux qui transmettent ces maladies ; par M. Chantemesse. — Diagnostic entre le bacille typhique, le colibacille et le bacille de la dysenterie ; par M. Klopstock.

Thérapeutique :

Traitement de l'obésité ; par le Prof. Ebstein.

Sociétés savantes :

Société de chirurgie, par le Dr M. Péraire.

SOMMAIRE

DU

NUMÉRO D'OCTOBRE 1902

DU

MERCURE SCIENTIFIQUE

CONSERVATEURS
ET MATIÈRES COLORANTES DES PRODUITS ALIMENTAIRES

(*Nature*, décembre 1901).

Le rapport de la Commission départementale sur ce sujet a été publié la semaine dernière et sera certainement bien accueilli par ceux qui s'intéressent à la santé publique et aussi aux industries dont il est question.

Les travaux de la Commission ont été mentionnés tout au long dans la Presse et nous croyons que, d'une manière générale, ils ont donné satisfaction.

Nous envisagerons plus particulièrement ici le rapport au point de vue scientifique. La Commission était, en réalité, une commission d'experts et nous nous permettons de penser que ce précédent pourrait être plus souvent suivi dans la nomination des commissions sur des sujets divers ; les intérêts du commerce sont bien placés entre les mains d'experts impartiaux ; l'exclusion des commercants d'une commission de ce genre constitue une économie de temps et tend, à notre avis, à la réalisation de ce desiderata très important, l'unanimité.

Depuis un certain temps, il y a un parti nombreux et influent, à ce qu'il semble, d'alarmistes ennemis de l'usage des conservateurs. Ceux-ci ont été entendus tout au long par la Commission dont le rapport vient d'être publié. Leur témoignage consistait pour la plupart en une argumentation savante *a priori*, à l'appui de laquelle l'érudition la plus profonde était quelquefois déployée ; mais, ainsi qu'il est dit courtoisement dans le rapport, l'opinion exprimée n'était pas toujours basée directement sur les faits.

Il est certain que si une personne désireuse de se renseigner, feuillette, les 500 pages du *Livre Bleu* à la recherche de cas non équivoques de troubles occasionnés dans la santé par les conservateurs ou même par les matières colorantes des produits alimentaires, elle aura de la chance si elle en découvre un seul.

Il y a sans doute quelque difficulté à rattacher un trouble de santé bien défini à une cause aussi subtile, surtout que jusqu'ici, la présence des conservateurs n'a pas même été déclarée. Toutefois, pendant les deux dernières années, l'attention du corps médical avait été mise en éveil sur les troubles que l'usage des conservateurs pouvait amener dans la santé et pourtant, aucun cas bien défini n'a été constaté, c'est-à-dire qu'en réalité pas un seul ne s'est produit.

Il est évident que, sur de telles données, la prohibition en masse des conservateurs était impossible et les recommandations de la Commission se réduisent en réalité à la réglementation et à la surveillance des conservateurs, plutôt qu'elles ne visent à les prohiber.

Il y a, toutefois, deux exceptions : la formaline ou aldéhyde formique est complètement prohibée et tous les conservateurs et matières colorantes sont défendus dans le lait. La décision prise par rapport à l'aldéhyde formique pourrait étonner un observateur méticuleux en ce que, nulle part, il n'est dit dans le rapport, que ce produit convenablement dosé peut être nuisible à la santé, mais il s'élève à cet égard une difficulté particulière, à savoir l'impossibilité pratique d'un contrôle quantitatif.

Il est évident qu'un produit d'une pareille puissance ne peut être autorisé en quantité illimitée dans les aliments.

Pour l'autre exception, il est bien clair que le lait ne peut être envisagé au même point de vue que les autres aliments ; le fait qu'il constitue le régime principal des malades et des enfants, rend particulièrement importante l'obligation de lui laisser toute la pureté possible. Ceci a été rendu plus évident encore par la certitude qu'on pouvait conserver suffisamment la quantité de lait nécessaire à la consommation de Londres sans avoir recours aux conservateurs et aussi que ces produits pouvaient servir à déguiser la malpropreté de la laiterie.

La prohibition des matières colorantes dans le lait semble moins fondée. Il est reconnu que l'annatte n'a pas d'action nuisible et si l'on adopte les vœux émis par la « Milk Standardising Committee » la teneur en matières grasses deviendra uniforme et par conséquent, la couleur ne sera plus trompeuse, du moins sous ce rapport.

Tout ce qui rend les aliments plus appétissants, à condition que ce ne soit pas nuisible ou fait dans une intention de fraude au sens physiologique du mot, c'est-à-dire pour déguiser une véritable insuffisance nutritive, doit être encouragé, parce qu'en flattant les sens on facilite souvent la digestion et de plus, on évite une perte inutile de nourriture, car on ne mange pas ce qui n'est pas appétissant.

Ceci nous amène à parler d'une question sur laquelle la Commission ne semble pas être d'accord, l'emploi du sulfate de cuivre pour donner d'une façon permanente la couleur verte aux légumes conservés.

Trois membres de la Commission se sont prononcés contre cette pratique, mais le professeur Tunnicliffe est d'avis qu'on pourrait autoriser la proportion d'un demi-grain par livre et la déclarer. La différence semble être une question de poids.

La Commission regarde l'addition aux aliments d'une substance très certainement vénéneuse dans une certaine proportion comme n'étant pas à autoriser dans une proportion quelconque.

Il semble cependant très douteux que le composé de cuivre qui existe dans les petits pois soit vénéneux. Les expériences du professeur Tunnicliffe démontrent clairement que seule une partie relativement minime de cuivre est absorbée, ou du moins, demeure dans l'organisme humain quand il est ingéré sous la forme où il existe dans les petits pois conservés. Ces résultats sont pratiquement identiques à ceux obtenus par Brandl à la Société allemande d'hygiène.

Voilà près d'un demi-siècle qu'on mange des pois rendus verts par le cuivre et jusqu'ici on n'a relevé aucun cas d'empoisonnement, soit aigu, soit chro

nique, qui puisse être attribué à cette cause. Nous ne pouvons convenir qu'il serait difficile d'obtenir la preuve de l'action nuisible du cuivre ; au point de vue chimique, le cuivre est une des substances les plus aisées à déceler et au point de vue physiologique, il produit des symptômes très marqués et assez caractéristiques. S'il s'était produit un empoisonnement par les pois verdis au cuivre, nous croyons qu'on n'aurait pas manqué de le constater.

Il est à espérer, en tous cas que nous ne serons pas éternellement condamnés à manger des pois bruns, sans qu'on ait procédé à de nouvelles recherches.

On pourra peut-être éprouver quelque surprise de ce que l'acide salicylique n'ait pas été défendu, car cette substance possède, à n'en pas douter, des propriétés médicales actives ; son emploi est toutefois rigoureusement limité à un grain par livre ou par pinte. Cette substance est un antiseptique actif, particulièrement utile dans la préparation des confitures et des boissons non alcooliques. La stérilisation complète des confitures a l'inconvénient de ne pas laisser entiers les fruits un peu tendres, ce qui est certainement plus agréable. On a fait de nombreuses expériences sur l'acide salicylique et dans les proportions autorisées par la Commission ; il semble tout à fait dépourvu d'action nuisible.

Les appendices qui font suite au rapport seront pleins d'intérêt pour les personnes compétentes ; ils comprennent des rapports sur des expériences physiologiques faites par le Prof. Tunnicliffe en collaboration avec le Dr Rosenheim et autres, ainsi que le compte rendu de voyages en Irlande et au Danemark et autres informations infiniment précieuses.

Les travaux de la Commission peuvent être, à juste titre, considérés comme très sérieux et ses recommandations sont éminemment sensées.

En particulier, nous estimons excellente l'idée d'une installation aux frais de l'Administration locale, soit d'un bureau de contrôle spécial pour surveiller l'emploi des conservateurs et des matières colorantes dans les produits alimentaires.

Il est à souhaiter qu'on ne tarde pas à faire une loi d'après les données de ce rapport ; le besoin en est urgent, comme peuvent s'en rendre compte tous ceux qui suivent les décisions contradictoires auxquelles donne lieu la loi actuelle sur la vente des produits alimentaires et des drogues.

ENGRAIS ARTIFICIELS EN ESPAGNE

(*Board of. Trade J.* septembre 1901.)

Le développement de la production de la betterave en Espagne a amené une telle demande d'engrais artificiels que les marchands espagnols ont éprouvé une grande difficulté à remplir les conditions de leurs contrats. Valence seule importe d'Angleterre 30 000 tonnes de sulfate d'ammoniaque, 8000 tonnes de superphosphate et 20 000 tonnes de salpêtre gris foncé.

Ce sont les sulfates d'ammoniaque qui sont les plus demandés ; ils renferment ordinairement de 24 à 25 % d'ammoniaque, soit 20 à 21 % de matière azotée.

L'AVIAVY, NOUVELLE GOMME DE MADAGASCAR

(*Moniteur officiel du Commerce*, 1901).

L'aviavy semble être le nom malgache du figuier. L'aviavy (ou aviavindraux) est abondant dans les marais de la côte qui s'étend de Tamatave à Mananjary.

Les incisions pratiquées dans les branches laissent échapper un liquide à l'aspect laiteux que les indigènes emploient seulement pour panser les blessures. Cet usage local explique sans doute les entailles remarquées sur les troncs de ces figuiers. Ce liquide se coagule aisément au simple contact de l'air.

L'action du sel marin ne paraît pas avoir grande influence sur la coagulation ; mais celle-ci s'obtient facilement par l'action combinée du sel et de la chaleur. On peut ainsi retirer de ce jus une masse coagulée qui équivaut aux 2/3 du jus traité. Ce produit est mou, élastique, adhère aux doigts comme de la glu est peut être étiré en longs filaments qui ne durcissent pas à l'air.

L'abondance d'aviany est telle que, si l'on pouvait trouver quelque application industrielle pour le produit de la coagulation, son exploitation constituerait une source de revenus importante pour certaines régions de Madagascar.

PRODUCTION DE PHOSPHATE DES ETATS-UNIS

(*Chem. Trade. J.*, oct. 12, 1901.)

L'Institut géologique des Etats-Unis a publié son rapport annuel au sujet de la production du phosphate de roches en 1900.

Le rapport indique que la diminution de production dans la Floride et dans la Caroline du Sud est due à deux causes ; la rareté des moyens de transport et par conséquent des taux élevés de frêt maritime, et les prix bas des superphosphates qui ont empêché les manufacturiers découragés, d'acheter la roche à l'état brut, aux prix en général plus élevés qui ont prévalu pendant l'année. Dans la Floride, l'abaissement de la production a été constaté pour le rendement de la roche dure et du caillou de rivière ; il y a eu d'autre part un accroissement de 44 000 tonnes dans la production du caillou de terre qui n'a pas été suffisant toutefois pour compenser la baisse de production qui s'est produite pour les deux autres sortes de roche. On ne sait rien depuis 1897 sur la production de roche molle dans la Floride. Dans la Caroline du Sud la production de roche de terre qui était de 223 94[illegible] tonnes en 1899, s'est élevée à 266 186 tonnes en 1900 tandis que la production de roche de rivière est tombée de 132 701 tonnes en 1899, à 62 987 tonnes en 1900 soit une diminution de 50 %.

La production du Tennessee s'est élevée de 430 192 tonnes à 454 491 tonnes. On n'a aucune donnée sur la production de la Caroline du Nord en 1900 et dans la Pensylvanie le rendement s'est abaissé de 2 000 tonnes en 1899, à 900 tonnes en 1900.

Deux Etats, l'Alabama et l'Arkansas ont produit chacun une petite quantité de phosphate de roche en 1900 ; le premier accuse un rendement de 344 tonnes et le second, de 75 tonnes. Ces chiffres ne présentent un intérêt qu'au point de vue d'un futur développement possible. La production totale du phosphate a été, selon les rapports adressés à l'Institut géologique, de 1 491 216 tonnes en 1900 contre 1 515 702 tonnes en 1899, soit une diminution de 24 486 tonnes.

En dépit de cet abaissement de production, le rapport annuel du produit s'est élevé de 5 084 076 doll. à 5 359 248 doll., soit un excédent de 275 172 doll.

Le prix moyen de la tonne pour la roche dure de la Floride a passé de 3,81 doll. en 1898 à 4,60 doll. en 1899 et à 5,25 doll. en 1900.

L'accroissement de production du caillou de terre a été accompagné d'une diminution de prix moyen de la tonne ; ce prix qui était de 2,91 doll. en 1899 est tombé à 2,77 doll. en 1900. Toutefois ce dernier prix était encore très supérieur au prix moyen de la tonne en 1898 1,,89 doll.

D'autre part, l'abaissement de la production de caillou de rivière a fait monter le prix de la tonne de 1,90 en 1899 à 2,36 doll. en 1900.

Le prix de la roche de terre de la Caroline du Sud a été un peu inférieur à 3,30 doll. la tonne, prix qui a dominé pendant l'année 1901.

En 1898, le prix moyen de la roche de terre de la Caroline du Sud a été de 2,87 doll.

La roche de rivière de la Caroline du Sud a accusé un augmentation de prix ; la tonne qui valait 2,48 d. en 1898 a valu 2,56 doll. en 1899 et 2,61 en 1900.

En 1899, le prix de la roche du Tennessee accuse une sérieuse augmentation sur l'année précédente ; il a passé de 1,62 doll. à 2,77 doll.

On constate une sérieuse augmentation en 1900 avec le prix de 2,92 doll.

La principale raison de l'augmentation du prix de la roche du Tennessee en 1899 et 1900 est l'amélioration apportée à la préparation du produit pour le marché.

L'augmentation générale des prix pendant ces dernières années n'a pas été sans influence sur le marché du Tennessee. Par suite de la fusion de quelques-unes des maisons les plus importantes, la concurrence a diminué d'une façon considérable et les prix en ont subi le contre-coup pendant les trois ou quatre années qui ont immédiatement suivi le développement de l'exploitation des gisements de phosphate de roche dans cet Etat.

En 1897, la roche du Tennessee n'avait atteint que le prix moyen de 1,30 doll. la tonne, prix inférieur, dans la majorité des cas, au prix de revient de la production.

INDUSTRIES DES HUILES
ET DES GRAISSES EN RUSSIE

Par **M. A. H. Shukoff.**

(*Trade Report*, 15 janvier 1902. *Chem. Rev Fett-u. Harz Ind.*)

Selon l'auteur, l'industrie des huiles est dans une situation très prospère en Russie. L'exportation des graines diminue et la fabrication des huiles augmente régulièrement d'année en année ; ainsi que l'indiquent les chiffres des statistiques officielles.

Exportations (1 000 kilos)

Graines

	1900	1899	1898
Graine de lin	271 024	215 920	248 032
» de chanvre	9 114	21 744	7 072
» de colza	63 376	73 488	75 088
» de pavot, de tournesol, etc.	18 576	19 744	11 008

Tourteaux d'huile

	1900	1899	1898
Graine de lin	127 392	196 912	196 656
» de chanvre	22 304	17 328	17 536
» de colza	43 888	59 104	45 152
» de pavot, de tournesol, etc.	133 696	89 632	44 640
Divers	29 312	27 520	29 184

Importations (1 000 kilos)

	1900	1899	1898
Copra	36 592	32 480	—
Ricin	10 488	16 688	—
Sésame	3 696	1 760	—

La valeur totale de l'huile et des tourteaux produits a atteint les chiffres suivants : en 1890, 34 888 000 fr, ; en 1895, 59 466 000 fr. et en 1897, 71 788 000 fr.

Le nombre d'usines en 1897 a été 647 avec un personnel de 8000 ouvriers.

Les statistiques concernant la quantité totale d'huile produite en Russie sont incertaines ; mais les chiffres suivants, représentant 1000 kilos sont donnés pour l'année 1897 : Huile de lin, 33 855 ; huile de tournesol, 16 885 ; huile de coco, 10 857 (?) ; huile de chanvre, 5855 (?) ; huile de ricin, 4956 (?) ; huile de moutarde, 744 ; huile de sésame, 220, huile de *cameline*, 100 et huile de palme 108. Les huiles de lin, de pavot et de chanvre sont très souvent employées comme huiles comestibles.

Stéarine de l'huile de foie de morue d'Arkangel. — L'huile brute est filtrée à froid et le résidu, est vendu comme produit commercial qu'on emploie en petite quantité dans la fabrication du savon. Il renferme 2,35 % d'eau ; son titre est 30°-32° C et son indice d'iode, 110,9.

Huiles végétales russes. — L'huile de *cameline* s'obtient en petite quantité, dans la Russie méridionale qui est aussi la principale source de production de l'huile de chanvre. — La Russie ne produit pas de

grandes quantités d'huile de colza, ce sont les districts occidentaux qui en fournissent le plus. Les exportations de cette huile ont augmenté dans une grande proportion.

L'huile de coton s'obtient en petite quantité dans le Turkestan, dans les usines locales, mais on n'en voit guère sur les marchés russes.

L'huile de lin est la plus importante et on en produit dans toutes les parties de la Russie. Les graines des districts septentrionaux contiennent moins d'huile (32 %) que celles du sud (36 %).

L'huile de graine de moutarde est extraite presque exclusivement à Sarepta, établissement allemand situé sur les rives du Volga.

L'huile de noix s'obtient en petites quantités et se trouve rarement dans le commerce.

L'huile de cèdre s'obtient en petites quantités dans le sud de la Sibérie et l'huile d'œillette, au sud et au sud-est de la Russie. La culture de l'olivier n'a pas pris un grand développement, quoiqu'il y ait des plantations à Krim et dans le Caucase, sur la frontière de Perse.

Le ricin est cultivé dans le Caucase, mais il ne donne qu'une très petite quantité de graines, insuffisante pour le commerce, de sorte que presque toute l'huile russe est obtenue avec des graînes étrangères. La graine du Caucase ne renferme pas moins de 50 % d'huile. La culture du carthame (Carthamus tinctoria) dans la Russie méridionale (Saratowa) commence à prendre de l'extension. Les graines donnent plus de 20 % d'huile. L'huile de sésame provient en partie du Caucase et du Turkestan, l'autre partie est importée de la Perse. D'une manière générale, les graines russes ne contiennent pas beaucoup d'huile (40 %).

L'huile du haricot soja provient d'une graine cultivée dans une station agronomique expérimentale dans la Russie méridionale. La graine donne environ 15 % d'huile.

La Russie méridionale produit de grandes quantités d'huile de tournesol, c'est cette dernière qu'on rencontre le plus ordinairement après l'huile de lin.

COPRA, HUILE DE COCO
ET SUIF VÉGÉTAL DANS LES ÉTABLISSEMENTS DES DÉTROITS

(*U. S. Cons. Rep.* oct. 1091.)

Copra. — Pendant l'année 1900, il a été importé dans les établissements des Détroits 93 074 933 1/3 livres de Copra représentant une valeur totale de 4 455 489 dollars mexicains (1). Sur ce total l'île de Bali a envoyé environ 24 % ; Natunas 17 % ; Bornéo hollandais, 16 % ; Célèbes, 11 % ; l'archipel néerlandais, 7 % ; Sulu, 7 % et Ishore, 6 %.

Pendant la même année on a exporté 91 160 026 livres 2/3 de Copra évaluées à 4 416 937 dollars mexicains. Les pays suivants en ont reçu la plus grande partie ; Russie, 39 % ; France, 32 % ; Italie, 10 % ; Espagne, 5 % ; Allemagne, 4 % ; Autriche, 3 % ; et la Belgique, 2 %. — Environ 1/4 de 1 % a été aux Etats-Unis.

Huile de Coco. — On a importé en 1900, 10 105 733 livres 1/3 évaluées à 1 011 679 dollars mexicains. Environ 97 % de l'huile venait du Bornéo hollandais, tandis que 1 % venait de Java et 1 % de Ceylan. Pendant l'année 1900 ou a exporté 14 740 553 livres 1/3 évaluées à 1 500 910 dollars mexicains. Siam a reçu 30 % ; Sumatra, 15 % ; Penang, 7 % ; Sélangor, 6 % ; Borneo hollandais, 5 % ; Perak, 4 % et Java, 4 %.

Suif végétal. — En 1900 les importations se sont élevées à 52 533 livres évaluées à 7 034 dollars mexicains ; les exportations se sont élevées à 91 900 livres évaluées à 37 948 dollars mexicains. Environ 60 % de ces importations provenaient du Japon et le reste de Burma ; le tout a été exporté dans la Grande Bretagne.

(1) 10 dollars mexicains = 1 livre st.

L'HUILE DE GRAINE DE THÉ
DANS L'INDE

(*Chem. and Druggist*, septembre 1901).

L'expert scientifique de l'*Indian tea* Association a plublié un rapport sur les huiles et les tourteaux de graine de thé. Les essais montrent que l'huile de graine de thé est limpide, légère et jaune, mais qu'elle a toujours un goût plus ou moins aigre.

On ne peut l'employer avec confiance comme huile comestible par suite de la présence de la saponine, qui entre dans la composition de la graine.

Pour la même raison, les tourteaux d'huile de graine, de thé constituent une nourriture absolument dangereuse pour le bétail.

Comme engrais, ils ne viennent que bien après les autres tourteaux d'huile de graine du commerce.

On pourrait employer l'huile comme huile lampante et les tourteaux rendraient des services comme insecticides.

On avait tenté en 1885, d'introduire sur le marché de Londres la graine de thé même sous le nom de « tanne », mais ces graines m'ont pas trouvé d'acheteurs, et les prix demandés ont baissé au point de devenir bien inférieurs aux frais d'importation.

LE PLATINE DANS L'ÉTAT
DE WYOMING

Le Dr Godshall vient de signaler la présence du platine dans les pyrites extraites de la Rambler Mine. On ne sait encore exactement si ce métal, qui se présente en quantité considérable, existe dans le minerai de cuivre ou dans la pyrite de fer qui l'accompagne.

Chem. et Drug., janv. 1902.

EXPORTATIONS DE CAOUTCHOUC DU DAHOMEY

(*Foreign Office Annual Series*, n° 2706.)

Pays	1898		1899		1900	
	Quantité	Valeur	Quantité	Valeur	Quantité	Valeur
	Tonnes	Liv. sterl.	Tonnes	Liv. sterl.	Tonnes	Liv. sterl.
France et colonies	1 1/4	154	2	320	11	2 218
Royaume-Uni	—	—	—	—	—	14
Lagos	1 3/4	193	10 1/2	1 712	8	1 546
Allemagne	10	1 189	1 1/2	257	1	196
Total	13	1 536	14	2 289	20	3 974

LES PHOSPHATES EN ALGÉRIE

(*Foreign Office Annual Series*, n° 2710).

Le rendement des mines de phosphate dans le département de Constantine continue à augmenter.

Le tableau suivant indique la production depuis 1893, l'année où l'industrie a pris naissance :

	Tonnes
1893	5 042
1894	47 245
1895	111 372
1896	140 983
1897	217 346
1898	246 009
1899	281 816
1900 (les 5 premiers mois)	146 297

PHILIPPEVILLE

On n'a rien fait de nouveau en phosphates. Les réclamations indignées qu'avaient soulevées les concessions accordées par la commune de Morsott aux maisons anglaises, en 1895, ont eu pour conséquence le décret de 1898 qui a mis fin à toute extension.

On craint que le décret de 1898 ne soit pas rapporté. La compagnie puissante qui exploite actuellement les quatre gisements (Tocqueville, Aïn-Kissa, Dyr et Konif) emploie tous les moyens pour empêcher les autres d'entrer en compétition.

BONE

On a exporté, en 1900, les quantités de phosphates suivantes :

	Tonnes
Royaume-Uni	74 638
France	63 408
Italie	37 800
Allemagne	34 172
Belgique	5 900
Espagne	2 120
Autriche-Hongrie	2 312
Hollande	4 520
Roumanie	1 775
Japon	5 000
Total	231 645

LE CAMPHRE A FORMOSE
(JAPON)

(*Foreign Office Annual Series*, n° 2728.)

La valeur du camphre exporté, en 1900, a été de 253 574 livres sterling, soit un excédent de près de 40 000 livres sur 1899, tandis qu'il y a eu une baisse de près de 20 000 livres pour l'huile exportée pendant la même période. Presque la moitié de l'exportation de camphre est allée au Japon, ainsi que la totalité de l'huile de camphre. Voici la quantité et la valeur du camphre et de l'huile de camphre achetés par le Gouvernement pendant l'année 1901.

	Quantité	Valeur
	Catties	Liv. sterl.
Camphre 1re qualité	2 608 983	77 089
» 2e »	701 158	18 696
» 3e »	168 038	4 073
Total	3 478 179	99 858
Huile de camphre total	2 362 108	34 591
Ensemble total	5 840 287	134 449

La quantité et la valeur du camphre et de l'huile de camphre raffinés ont atteint les chiffres suivants :

	Quantité	Valeur
	Catties	Liv. sterl.
Camphre qualité A.	1 007 800	101 725
» B.	2 667 700	241 830
Huile de camphre	1 227 693	48 103
Total	4 913 194	391 658

1 catty = 1 livre, 33 1/3 (avoir).

PRODUCTION DE SULFURE DE CARBONE
AU FOUR ÉLECTRIQUE

E. R. Taylor fabrique à Penn Yan (N.-Y.) du sulfure de carbone au four électrique. Le même four est en marche continue depuis deux ans et produit environ 50 000 kilogrammes de sulfure de carbone par mois. On régularise la production soit en diminuant la surface de production des électrodes, en les plongeant plus avant dans le soufre fondu, soit en faisant varier la quantité de carbone conducteur introduite dans le four. La chaleur perdue des parois du four est utilisée pour fondre le soufre.

Elect. World and Eng., déc. 1901.

L'INDIGO DANS L'INDE

(*Chem. Trade J.*, novembre 1901.)

Le ministère de l'Inde a reçu le rapport suivant au sujet de la production d'indigo de 1901 :

Superficie. — L'année dernière, la culture de l'indigo était légèrement en progrès, mais cette année, c'est le contraire qui s'est produit, par suite de la baisse continue des prix.

En décembre 1900, la superficie totale était d'après les rapports, de 26 217 acres; cette année, elle est estimée à 160 897, soit une diminution d'environ 39 °/₀. Par rapport aux moyennes de superficie des cinq années et dix années précédentes, l'abaissement est de 30 °/₀ dans chaque cas.

Situation. — Dans le compte rendu publié le 11 juin dernier, il était dit que les sauterelles et les cigales avaient grandement fait tort à la récolte d'indigo et que les pluies tardives avaient arrêté le développement de la plante.

Les prévisions de la campagne ont continué à être peu satisfaisantes jusqu'à la fin du mois d'août; mais le beau temps sec de septembre a été généralement favorable à la préparation de l'indigo et le produit de teinture est meilleur, d'après le rapport, qu'on n'était en droit d'espérer tout d'abord.

En prenant 100 pour représenter une récolte normale, la condition moyenne de la récolte de la présente année est estimée par le rapport comme variant entre 50 et 85 °/₀.

Rendement. — La production totale de la teinture d'indigo est évaluée cette année à 28352 mannes d'usine (Doab, 16913 mannes; Benarès, 11439 mannes), c'est-à-dire qu'elle est inférieure de 40 °/₀ à celle de l'année précédente et à la moyenne des dernières cinq et dix années.

Les exportations d'indigo — du 1er octobre 1900 au 31 mars 1901, se sont élevées à 37 791 mannes (type réglementaire) dont 23 575 sont allées à Calcutta, 12 138 mannes au Punjab et le reste, dans les autres parties du pays.

L'INDUSTRIE ÉLECTROCHIMIQUE
ET L'ÉLECTROMÉTALLURGIE
AUX ÉTATS-UNIS ET EN ANGLETERRE

(*Elect. Review.*, oct. 1901.)

Cuivre. — Il existe aux Etats-Unis huit raffineries électrolytiques de cuivre. Une seule, celle de Great-Falls, emploie une force hydraulique, toutes les autres ont des moteurs à vapeur ; elles sont installées à Baltimore, Newark, Anaconda, Bridgeport, Brooklyn, Salt Lake City et Perth Amboy. Elles raffinent environ 211 000 tonnes de cuivre par an.

Aluminium. — En 1900, à Niagara-Falls, on a produit 3 190 tonnes d'aluminium, c'est le procédé Hall qui est appliqué ; l'usine possède une force hydraulique de 10 000 chevaux.

Chlore et alcalis. — A Berlin-Falls Me., 700 chevaux sont appliqués à la production du chlore et de la soude caustique ; ces produits sont utilisés sur place par la Burgess Sulphite Fiber C°. La Castner Electrolytic Alkali C°, à Niagara-Falls, possède 2 000 chevaux et disposera bientôt de 4 000 chevaux additionnels.

Carbure de calcium. — Environ 10 000 chevaux sont appliqués à la production de ce produit à Niagara-Falls, Sault-Saint-Marie et Appleton, Canada.

Chlorates. — On produit des chlorates à Niagara Falls et Bay City. 3 000 chevaux sont employés à cette fabrication.

Nickel. — Depuis 1894, le nickel est raffiné électrolytiquement à Newark.

Les raffineries de cuivre en Angleterre pourraient produire annuellement 25 000 tonnes de cuivre électrolytique, mais de même que toutes les raffineries européennes, elles restent bien en dessous de ce qu'elles pourraient produire.

Aluminium. — The British Aluminium C°, à Foyers Econe, dispose de 14 000 chevaux, mais n'en utilise que 5 000 à la production de ce métal.

Chlore et alcalis. — L'usine de West-Point, de la Castner Kellner Alkali C°, dispose de 4 000 chevaux. L'usine de Middlewich de l'Electrolytic Alkali C° applique 800 chevaux au procédé Hargreaves-Bird.

Carbure de calcium. — On a produit, à Foyers, 1 200 tonnes de carbure avec 1 200 chevaux.

Sodium. — Ce métal est fabriqué à West-Point par le procédé Castner.

L'INDUSTRIE MINIERE AUX INDES

La production de charbon augmente considérablement d'année en année. De 3 450 000 tonnes en 1895, elle passe à 6 118 000 en 1900. Les principales mines se trouvent au Bengale, dans le territoire du Nizam, dans le district de Lakimpur, etc.

La métallurgie du fer n'a pas encore commencé à se développer sérieusement. C'est à peine si on a produit 63 000 tonnes en 1900 et encore ce chiffre est-il très incertain.

Les mines du Mysore produisent annuellement plus de 500 000 onces d'or. Celles du Nizam n'ont encore donné qu'une quantité insignifiante.

Les puits de pétrole de Burma ont fourni aux Indes 130 000 000 de litres d'huile, environ 1/3 de sa consommation. Le reste est importé de Russie et des Etats-Unis. Cependant, en 1900, les puits d'Assam ont commencé à donner 4 000 000 de litres.

Les Indes produisent environ 1 000 000 de tonnes de sel par an provenant, dans le Nord, des lacs salés et des puits de Rajputana et des gisements de sel gemme de Punjale ; dans le Sud, on l'obtient par évaporation de l'eau de mer.

La moyenne des importations pour ces cinq dernières années a été de 398 000 tonnes provenant de Liverpool, Hambourg, Aden et les ports égyptiens de la mer Rouge.

Il est difficile d'avoir des renseignements précis sur la production de salpêtre, mais il est certain qu'elle a diminué considérablement ces dernières années.

L'INDUSTRIE SUCRIÈRE EN ITALIE

(*Board of Trade J.*, octobre 1901.)

Les deux dernières saisons ont vu se développer, d'une façon remarquable, l'industrie de la betterave en Italie. Antérieurement à 1899, il n'y avait dans toute l'Italie que quatre sucreries, donnant un rendement annuel total d'environ 8 000 tonnes.

Pendant la saison 1899-1900, le nombre des usines s'est élevé à 24 et la production de sucre a quadruplé.

A la fin de l'année 1900, il existait 28 fabriques de sucre brut et 10 raffineries, tandis qu'il y avait 6 usines et 2 raffineries en construction.

L'industrie a continué à se développer pendant la saison qui vient de se terminer, mais non toutefois aussi rapidement qu'on s'y attendait en général. La cause en doit être attribuée d'une part à l'établissement d'une nouvelle taxe sur les sucres qui a, dans une certaine mesure, calmé l'esprit d'entreprise, et de l'autre, à ce fait que la récolte de betterave était maigre sous le rapport de la quantité et médiocre comme qualité.

Les données officielles, concernant le rendement de la saison 1900-1901 ne sont pas encore connues, mais la quantité de sucre brut fabriqué atteindra probablement 550 000 quintaux métriques.

RÉDUCTION ÉLECTRIQUE
DES MINERAIS DE CHROME

La Willson Aluminium C°, à Holcomb's Kock, Va, reçoit d'Australie et d'Asie Mineure des minerais de chrome qu'elle transforme dans des fours électriques en alliage de fer et de chrome, renfermant 70 % de chrome. 3 000 chevaux sont employés à cette production.

Min. and Met., nov. 1901.

LE CAMPHRE ET L'HUILE DE CAMPHRE
A FORMOSE (JAPON).
JAPAN WEEKLY MAIL, AOUT 1901.

(*Journ. of the Society of Chemical Industrie*, octobre 1901.)

La quantité de camphre vendue depuis l'établissement du monopole (juillet 1900) jusqu'à la fin de mars 1901, a été de 3 685 500 kin (kin = 1,32 livre) évaluées à 3 233 455 yen (yen = 2 schillings 1/2 penny). En mars dernier, on a commencé à produire deux autres qualités, l'une par un procédé de dessication et l'autre par la pression ; le rendement a été de 145 669 kin, estimés à 13 112 yen. La quantité de camphre brut en stock, à la fin de l'année 1900, s'élevait à 300 000 kin ; la production totale de l'île pendant la période allant de juillet 1900 à la fin du mois de mars dernier, s'est élevée, par conséquent, à 4 131 169 kin.

Huile de camphre. — Le tableau suivant indique le chiffre atteint par l'exportation de l'huile de camphre pendant les quatre années allant de 1897 à 1900.

Années	Au Japon	Aux pays étrangers	Total
	Yens	Yens	Yens
1897	184 109	1 321 116	1 505 225
1898. . . .	384 830	1 661 945	1 996 775
1899	292 261	1 732 740	2 025 001
1900	1 000 938	1 385 645	2 386 583

PRODUCTION APPROXIMATIVE
DU SUCRE
POUR LA DERNIÈRE CAMPAGNE
COMPARÉE A LA PRODUCTION DES ANNEES ANTÉRIEURES

	1901-1902	1900-1901	1899-1900	1898-1899
	Tonnes	Tonnes	Tonnes	Tonnes
Allemagne	2 070 000	1 979 098	1 798 631	1 721 718
Autriche-Hongrie. .	1 220 000	1 094 043	1 108 007	1 051 290
France	1 150 000	1 170 332	977 850	830 132
Russie	1 050 000	920 000	905 737	776 066
Belgique.	350 000	340 000	302 865	244 117
Hollande.	190 000	178 081	171 029	149 763
Suède.	115 000	112 000		
Danemark	60 000	53 000		
Espagne	100 000	84 000		
Italie	77 000	66 000		
Roumanie	18 000	24 000		

La dernière récolte de cannes à sucre du mois de septembre 1900 à fin août 1901 a donné :

	1901-1902	1900-1901	1899-1900	1898-1899
	Tonnes	Tonnes	Tonnes	Tonnes
Cuba	755 000	512 061	281 420	332 976
Porto Rico	80 000	55 089	32 751	55 295
Trinitad	50 000	47 942	38 003	48 757
Barbades	60 000	61 074	49 920	46 960
Martinique	55 000	33 543	30 175	30 411
Guadeloupe. . . .	40 000	37 946	28 091	39 254
Demerara	100 000	95 188	78 751	92 940
Brésil.	190 000	180 000	165 000	152 000
Java	720 000	704 456	697 341	829 218
Philippines	50 000	55 000	66 116	118 443
Maurice	170 000	174 938	159 102	180 062
Réunion	40 000	42 631	29 377	39 425
Jamaïque	30 000	30 000	28 000	30 000
Petites-Antilles . .	95 000	85 000	80 000	80 000
Etats-Unis	400 000	35 000	267 734	276 767
Pérou.	135 000	120 000	120 000	125 000
Egypte	90 000	85 000	95 000	90 822
Iles Sandwich. . .	340 000	320 000	280 000	282 807

GISEMENTS DE MOLYBDÉNITE
DANS LA COLOMBIE BRITANNIQUE

La *British Columbia Review* signale la découverte de gisements de molybdénite à West-Kootenay et près de Pitt-Lake. Dans les districts miniers de Rossland et de Nelson, ce minerai avait déjà été signalé.

L'NDUSTRIE DU PAPIER
DANS LE TERRITOIRE DE FLORENCE
(Italie)

(Foreign Office Miscellaneous Series, nº 570.)

Il existe actuellement sept fabriques de papier en fonctionnement dans la région de Florence dont cinq sont situées dans la commune de Pistoria et une dans chacune des communes de Reggello et S. Marcello.

Il existe à Gellonne une fabrique munie d'une chaudière à vapeur de 30 chevaux, d'une machine à vapeur et de deux machines hydrauliques, soit un total de 60 chevaux et 122 mains. Les vastes fabriques connues sous le nom de « Cartiere della Lima » sont situées dans la vallée de la Lima. Ces fabriques alimentées par l'eau du torrent de la Lima ont une force motrice de 400 chevaux-hydrauliques. Elles possèdent trois chaudières donnant 14 chevaux-vapeur, pour chauffer, sécher et faire bouillir les chiffons, 13 moteurs hydrauliques donnant ensemble 300 chevaux et trois machines « sans fin ». On se procure les chiffons dans le pays. On en emploie environ, par an 394 tonnes d'une valeur de 2 000 livres sterling.

On se procure le kaolin à Carnavaghi. La cellulose employée est de 492 tonnes par an et la pulpe de bois, 1 476 tonnes. Le nombre d'ouvriers varie entre 230 et 240. Les salaires sont pour les hommes, 2 à 3 lires, pour les femmes, 1 lire (1) par jour.

Le papier d'impression, le papier à lettres de différentes qualités, ainsi que le papier ordinaire donnent un ensemble de 2 460 tonnes par an, évaluées à 40 000 livres. Sur les trois machines « sans fin », deux sont de construction française et une de construction italienne.

(1) 1 lire = 1 franc.

BIBLIOGRAPHIE

Notions fondamentales de chimie organique, par Ch. Moureu, professeur agrégé à l'Ecole supérieure de Pharmacie de l'Université de Paris. — Librairie Gauthier-Villars, quai des Grands-Augustins, 55, à Paris, 6e. — Un volume in-8 de VI-292 pages, 1902, 7 fr. 50.

Dans cet ouvrage l'auteur expose les principales théories actuelles de la chimie organique et l'étude sommaire et très générale des fonctions les plus importantes. Toutes les questions de détail ou d'intérêt secondaire ayant été volontairement écartées, ce livre doit être la trame même de nos connaissances en chimie organique.

Ouvrir l'esprit de l'élève en l'initiant graduellement au mécanisme des transformations de la matière et en lui présentant les grandes lignes de la Science avec le relief qui leur convient, le préparer ainsi à suivre avec fruit un *Cours complet* et à faire un usage profitable des *Traités* proprement dits, tel est le but poursuivi par la publication de ce petit ouvrage, qu'on peut considérer comme une « Introduction à l'étude de la Chimie organique ».

Les étudiants des Facultés des Sciences, surtout ceux du cours du certificat P. C. N., ceux de l'Ecole de Pharmacie, les élèves de l'Ecole Polytechnique et de l'Ecole Centrale trouveront dans cet Ouvrage une base solide pour leurs études de Chimie organique.

L'industrie des résines, par RABATÉ (Edmond), Ingénieur-agronome, professeur spécial d'Agriculture. Petit in-8, avec 38 figures (*Encyclopédie scientifique des Aide-Mémoire*). Broché 2,50 fr. Cartonné 3 francs. Librairie Gauthier-Villars, quai des Grands-Augustins, 55, à Paris, 6e.

L'ouvrage original le plus récent sur l'industrie des résines remonte à une quarantaine d'années (Traité de M. Domart, 1865). Depuis cette époque, des progrès importants ont été réalisés et le livre de M. Rabaté précise l'état actuel des diverses questions qui intéressent les producteurs, les fabricants et les acheteurs de produits résineux. Ce nouveau livre n'est pas seulement un aide-mémoire, comme l'indique le titre de la collection dont il fait partie ; c'est encore l'étude technique et pratique la plus complète que nous possédions sur les matières résineuses. Les applications industrielles des sciences pures (botanique, chimie, mécanique), sont mises en lumière ; la construction et le fonctionnement des appareils sont étudiés avec détails ; de nombreuses figures accompagnent le texte et rendent les démonstrations très claires ; enfin, certains chapitres sont tout à fait inédits. La Société d'encouragement pour l'industrie nationale a décerné à M. Rabaté le prix Parmentier (1 000 francs) pour ses recherches sur l'industrie des résines.

Actualités scientifiques, par MAX DE NANSOUTY. — Félix Juven, éditeur, 122, rue Réaumur, Paris. — Prix : 3,50 fr.

Dans les villégiatures où, actuellement, on se repose, autant que possible, de la dure saison, insuffisamment printanière de l'an 1902, on ne peut pas toujours lire rien que des romans, on aime à parler aussi des sujets scientifiques d'actualité : ils abondent. Quel bon air on respire dit l'un? — Vous savez qu'on le

liquéfie, répond l'autre. Voici un vilain nuage noir qui s'approche. — Nous allons le bombarder avec les canons para-grêles, dit le voisin.

Quel temps aurons-nous demain, demande un troisième? — Nous le saurons, répond le causeur, au moyen des cerfs-volants et des ballons sondes.

Et ainsi de suite : toutes sortes de sujets sont effleurés. C'est un charme que de les trouver traités avec bonne humeur et exactitude dans l'agréable livre intitulé *Actualités scientifiques*, que vient de publier le vulgarisateur par excellence, Max de Nansouty.

Bien qu'étant, peu ou prou, au courant des choses,

on s'étonne, en vérité, de la récolte scientifique qu'il a faite, et l'on admire la diversité des recherches de tous ces savants qui labourent, sans répit, un terrain constamment fertile.

Car ce sont bien des actualités que nous donne cet aimable causeur, et cela avec une véritable prodigalité. Losqu'il a épuisé un sujet de sa plume alerte, on se dit : « De quoi va-t-il nous parler encore ? » On tourne la page, on lit, on est instruit, on est charmé.

Un des chapitres que nous ne saurions approuver dans cette œuvre, tout à la fois littéraire et scientifique, est intitulé : *la nourriture en pilules*. Il nous décrit l'alimentation de l'avenir prédite par M. Berthelot, à l'époque où les quatre services d'un banquet tiendraient dans une tabatière. Lorsque des absurdités montrant l'ignorance absolue de toute physiologie sont émises par des auteurs, le rôle de l'écrivain est de ne pas s'en faire le propagateur auprès du public qui a confiance en lui. C'était le moment, où jamais, pour M. Max de Nansouty de rappeler l'horreur justifiée des médecins pour ces chimistes qui prétendent régenter avec leurs formules les phénomènes physiologiques qui échappent à leurs conceptions et à leurs prédictions.

PETITES NOUVELLES

Le cours et les manipulations au service d'analyse et de chimie appliquée à l'hygiène (3e année) commenceront en novembre.

Ce cours s'adresse spécialement aux pharmaciens, médecins et chimistes industriels.

S'adresser pour renseignements :

Institut Pasteur, 26, rue Dutot.

Le Propriétaire-Gérant : Dr G. Quesneville.

Saint-Amand (Cher). — Imp. Bussière.

Saint-Amand (Cher). — Imprimerie Littéraire et Scientifique, BUSSIÈRE

NOVEMBRE 1902

LE MERCURE SCIENTIFIQUE

MÉMORIAL DE CHIMIE INDUSTRIELLE, DE PHARMACIE ET D'HYGIÈNE

(COMPLÉMENT DU *MONITEUR SCIENTIFIQUE*)

Prix du numéro : 50 c. — Pour un an, France : 5 fr. — Etranger : 6 fr.

Direction et Administration : 12, rue de Buci, Paris.

SOMMAIRE

DU

NUMÉRO D'OCTOBRE 1902

DE LA

MÉDECINE SCIENTIFIQUE

Prix : Pour un an, France, 6 fr. — Etranger, 7 fr.
Pour les abonnés du *Moniteur Scientifique*, 5 fr.

DIRECTEUR :
G. QUESNEVILLE
DOCTEUR ÈS SCIENCES, DOCTEUR EN MÉDECINE
Professeur agrégé à l'Ecole de pharmacie

SOMMAIRE

DU

NUMÉRO DE NOVEMBRE 1902

DU

MERCURE SCIENTIFIQUE

DIGESTEUR-LIXIVIATEUR

Par **M. Maurice Pontio**

L'appareil représenté par la figure ci-jointe est destiné aux essais chimiques de la gutta-percha et du caoutchouc.

Exposé à la *Société chimique* le 17 mai 1902, par la *Maison Fontaine* (constructeur à Paris), il est employé depuis officiellement au Laboratoire de l'Administration des Postes et Télégraphes pour l'analyse des guttas servant à la fabrication des câbles, ainsi que des gommes et caoutchoucs soumis au contrôle de l'administration.

Cet appareil a pour but de permettre au chimiste d'effectuer simultanément et dans le même laps de temps l'analyse de huit échantillons différents. La disposition d'une série de quatre ampoules placées les unes sur les autres et formant le lixiviateur permet d'obtenir un lavage complet des échantillons qui ont été soumis au préalable à une digestion suffisante dans un liquide approprié contenu dans le ballon digesteur.

Description de l'appareil

Le digesteur-lixiviateur se compose des pièces suivantes :

Un ballon de deux litres à large ouverture rôdée. A, tampon de verre formant bouchon principal du ballon et au centre duquel une autre ouverture également rôdée reçoit la partie inférieure du lixiviateur L, formant bouchon complémentaire. L, lixiviateur formé de quatre ampoules à extrémités rôdées; chaque ampoule B est munie à l'intérieur de sa partie rôdée d'une pomme d'arrosoir B, dont chaque trou est représenté par un étirement de verre de 3 à 4 millimètres de long ; au-dessous de la pomme d'arrosoir se trouve une traverse permettant de supporter un panier en fil de platine ou de nickel qui lui-même reçoit un petit entonnoir de verre percé sur toute sa surface de trous très gros et rapprochés, faisant l'office de support.

L'extrémité inférieure du lixiviateur rentrant dans le tampon A est munie également d'une traverse qui supporte une potence en croix montée sur fil de platine ou de nickel. A l'extrémité de chaque branche de la potence est placé un crochet sur lequel on adapte un panier déjà mentionné, et dans ce panier un entonnoir à trous.

La partie supérieure du lixiviateur formant bouchon s'adaptant sur la 1re ampoule B a, soudé sur un côté, un tube à dégagement de vapeurs, lequel vient s'emboîter dans un autre tube muni d'une cuvette formant fermeture hydraulique et soudé à la partie inférieure de la dernière ampoule B.

LA PRODUCTION SUCRIÈRE
EN ALLEMAGNE ET LA CARTEL

(*U. S. Cons. Reps.*, janvier 1901.)

L'estimation officielle la plus récente indique que, sans compter le Danemark, les pays d'Europe producteurs de sucre donneront cette année (1901) 5 928 150 tonnes de sucre brut, soit un accroissement de 262 850 tonnes sur la production de l'année précédente. On estime que, sur cette quantité, l'Allemagne fournira 2 073 100 tonnes contre 1 974 800 pendant la précédente campagne.

Le 7 décembre 1901, une haute autorité commerciale estimait la quantité de sucre brut, actuellement visible sur les principaux marchés européens à 1 640 812 tonnes contre 1 297 525 tonnes, à la même date en 1900 et 1 249 772 tonnes en 1899. Si l'on ajoute à ces chiffres le stock visible de sucre brut aux Etats-Unis et à Cuba le 4 décembre 1901, on voit qu'on a en perspective 1 825 921 tonnes, contre 1 407 783 tonnes à la même date en 1900 et 1 554 790 tonnes en 1899.

Par suite de cette situation et en vue de l'accroissement de production du sucre, aux Etats-Unis, à Cuba, à Porto-Rico et à Havaï, les prix du sucre brut sur le marché allemand ont baissé dans une proportion telle que la situation de l'industrie sucrière tout entière serait désespérée, sans la « Cartel », ou combinaison secrète qui existe entre les usines de sucre brut et les raffineries, et grâce à laquelle des prix élevés se trouvent maintenus pour tout le sucre consommé en Allemagne ; les profits auxquels s'ajoute la prime accordée par le Gouvernement sur les exportations permettent aux fabricants d'acheter les betteraves à un prix relativement élevé et, en même temps, de vendre leur produit d'exportation sur les marchés étrangers à des prix avec lesquels les autres pays peuvent difficilement lutter et qui, en réalité, donnent au producteur allemand une situation prépondérante sur le marché des sucres du monde entier.

Il y a plus d'un an que la « Cartel » s'est organisée et elle représente environ 95 °/₀ des intérêts de l'industrie sucrière en Allemagne. On peut indiquer que la Cartel garantit aux producteurs de sucre brut un certain prix minimum et prend la totalité de leur production.

La différence entre ce minimum et le prix plus bas

qui pourrait dominer sur les marchés du monde est compensée par les raffineurs. D'autre part, les producteurs de sucre brut garantissent un prix minimum fixe pour les betteraves afin de ne pas fournir de sucre brut pour la consommation en Allemagne et de ne vendre leur sucre brut qu'aux raffineries appartenant au syndicat. Parmi les résultats obtenus, on en peut citer deux qui éclaireront la situation actuelle : d'une part, les fabricants peuvent payer la betterave environ 3 schillings de plus la tonne que ne justifierait en général le prix du sucre sur le marché en dehors de l'Allemagne, et, d'autre part, les raffineries sont à même de contrôler rigoureusement le prix du sucre de consommation allemande et ils le font d'une manière si efficace que le sucre blanc ordinaire en morceaux coûte aujourd'hui à Berlin 30 à 35 pfennings la livre soit presque trois fois ce qu'on paye à Londres la même qualité de sucre fabriqué en Allemagne.

Les exactions de la « Cartel » sont devenues si oppressives que l'Association allemande des fabricants de chocolat (*Associated German chocolate manufacturers*) a pris en septembre des mesures pour installer à Genthin dans le Brandebourg une usine pouvant traiter par jour 15 000 centners de betterave.

Cette assertion d'indépendance de la part d'un nombre important de forts consommateurs de sucre a causé une certaine agitation parmi les membres de la « Cartel » dont l'organe prévient les fabricants de chocolat des conséquences d'une semblable insubordination, mais si l'on en croit la presse, ces derniers ont continué à passer des contrats de dix ans pour la betterave avec les fermiers d'une vaste région et auront leur usine et leur raffinerie toutes prêtes pour la prochaine campagne.

On n'a pas grand espoir d'une réduction sérieuse et systématique de la superficie plantée en betterave pour l'année prochaine.

La vérité est simplement que, sous la direction de la Cartel, les fermiers retirent de leur betterave un prix sensiblement plus élevé que ne le justifie la valeur du sucre sur le marché du monde et que, par conséquent, la betterave est à peu près la seule culture laissée aux fermiers allemands qui soit d'un excellent rapport.

Le principal sujet d'étude que les producteurs de sucre américains aient laissé à l'Allemagne est l'utilisation des deux principaux produits résiduels de la fabrication du sucre de betterave, la pulpe épuisée et la mélasse brute. Ce dernier produit renferme ordinairement de 40 à 50 % de sucre qu'on ne peut extraire par cristallisation à cause des sels de potasse que contient le sirop brut.

Pendant les premières années de la culture de la betterave en Allemagne, on a relativement accordé peu d'attention à l'utilisation de ces produits secondaires. Cependant, on s'est aperçu bientôt que la pulpe épuisée provenant des sucreries constituait un précieux aliment pour le bétail et qu'en la desséchant, on pouvait la conserver pour s'en servir selon es besoins pendant tout l'hiver et qu'en ajoutant à cette pulpe desséchée la mélasse résiduelle, non seulement on rendait l'aliment plus agréable pour les animaux, mais comme ceux-ci sont nourris à la ferme la potasse du sirop était acquise et restituée à la terre sous forme de purin et d'engrais.

Pendant nombre d'années, la mélasse résiduelle de la betterave traitée en Allemagne a été soit exportée en France ou en Espagne, soit employée comme matière première pour la fabrication de l'alcool et restituée à la terre sous forme d'engrais chimique spécial. Mais les lois du revenu intérieur de l'Allemagne sont faites en vue de favoriser la production de l'alcool de pomme de terre sur une grande échelle et à bas prix de sorte que la fabrication des alcools de mélasse de betterave a été peu à peu abandonnée et qu'on n'a plus employé le sirop résiduel que pour le mélanger aux fourrages des bestiaux.

Employée à cet usage, la pulpe de betterave épuisée, enrichie de mélasse résiduelle a contribué à satisfaire un des besoins pressants en Allemagne et le sirop brut vaut maintenant de 4,75 à 4,80 marks les cent kilos en lots chargés sur camions.

PRÉPARATION INDUSTRIELLE
DE L'ESSENCE DE BOIS DE ROSE DANS LA GUYANE FRANÇAISE

(*Chem. and Druggist*, novembre 1901.)

D'après la *Quinzaine coloniale*, cette essence est distillée dans trois petites usines, deux à Cayenne et une à Sinnamarie. Ces usines ont exporté en 1900 pour 52 000 francs d'essence, contre 19 000 francs en 1899. De plus, 243 tonnes de bois de rose évaluées à 19 000 francs ont été expédiées en France (1). Le bois de rose se trouve partout dans l'intérieur de la colonie et peut facilement se transporter sur de petits vaisseaux jusqu'aux usines situées à l'embouchure des fleuves. Une tonne de bois de rose donne un rendement d'environ 10 kilogrammes d'essence ; le prix du bois est d'environ 80 francs la tonne et celui de l'essence, 28 francs le kilogramme environ. Le produit qu'on obtient avec une tonne de matière brute a, par conséquent, une valeur d'environ 280 francs. On peut se procurer une quantité illimitée de combustible d'une grande puissance calorique et on n'a pas de peine à obtenir dans les villages des concessions gratuites de terrain près des rivières, pour y élever des usines. Sinnamarie, Montsinay et Tonnégrande, situées sur des rivières profondes, dans des districts où le bois est abondant sont, dit-on, admirablement situées pour la création de cette industrie.

(1) Cette industrie est susceptible d'un développement considérable et mérite d'attirer les capitaux de France.

LES EXPORTATIONS D'HUILE DE PALME DU DAHOMEY

(*Foreign Office Annuel Séries*, nº 2709.)

Pays	1898		1899		1900	
	Quantité	Valeur	Quantité	Valeur	Quantité	Valeur
	Tonnes	Liv. sterl.	Tonnes	Liv. sterl.	Tonnes	Liv. sterl.
France et colonies	2 885	52 864	4 470	95 582	6 240	152 478
Royaume-Uni	—	—	15	—	2	48
Lagos	2 527	46 326	3 904	83 472	1 623	39 657
Allemagne	539	9 882	1 088	23 269	896	21 906
Total	5 951	109 072	9 477	202 323	8 761	214 089

En 1898, la quantité totale d'huile de palme exportée a été de 5951 tonnes, en 1899, elle s'est élevée à 9477 tonnes; mais en 1900 elle s'est abaissée à 8761 tonnes, ce qui donne pour la troisième année un accroissement total de 2810 tonnes.

C'est la France qui tient la tête et sa consommation a augmenté dans de grandes proportions.

En 1898, 48 % de la production totale ont été expédiés en France ; en 1899, 47 % ; mais en 1900 la proportion a été de 71 %. Les expéditions faites au Lagos c'est-à-dire au Royaume Uni sont tombées de 43 % en 1898 à 41 % en 1899 et à 19 % en 1900. Dans l'ensemble, il y a eu augmentation pour l'Allemagne.

LES SPÉCIALITÉS PHARMACEUTIQUES EN TURQUIE

(*U. S. Cons. Reps.* janvier 1902)

Le professeur T. H. Vorton adresse de Charput l'exposé suivant des difficultés que rencontre l'introduction des préparations pharmaceutiques étrangères dans l'intérieur de la Turquie.

Par décision impériale rendue il y a quelque temps au sujet de l'examen sanitaire des importations dans l'Empire, l'entrée des spécialités pharmaceutiques de composition inconnue et s'écartant des bases de la pharmacopée française est interdite. Exception est faite toutefois pour les spécialités rentrant dans les deux catégories indiquées, mais ayant été approuvées par une académie officielle, c'est-à-dire une société médicale à charte.

Pour assurer l'entrée d'un produit de cette nature, l'importateur est tenu de se procurer une autorisation du Collège Médical Impérial à Constantinople. Celui-ci exige que la demande d'autorisation soit accompagnée d'un certificat de l'académie qui garantit le produit en question et d'un échantillon ou de la formule de la composition lorsqu'elle s'éloigne des conditions requises par la pharmacopée française.

Tous les documents relatifs à l'affaire doivent être revêtus de l'attestation du consul ottoman du pays d'origine.

La plupart des documents présentés dans ces conditions sont conçus en termes si vagues ou sont accompagnés d'attestations si peu en rapport avec celles exigées qu'il devient impossible d'accorder l'autorisation demandée. Dans la plupart des cas, une correspondance généralement assez longue demeure sans résultat.

Afin d'éviter de nouveaux délais et de nouvelles difficultés de cette nature, les fonctionnaires officiels médicaux de Turquie recommandent d'avoir bien soin de se procurer un certificat du consulat ottoman pour tous les papiers à fournir pour les importations de ce genre.

De plus, toutes les prescriptions, formules, modes d'emploi, etc., doivent être écrits soit en français, soit en turc. Les quantités et les proportions doivent être indiquées avec la plus grande clarté.

Les noms des constituants employés doivent être ceux dont on se sert dans la nomenclature purement scientifique et non ceux qui sont usités dans le commerce. Ainsi, il faut mettre « acétanilide » et non « antifibrine » ; « iodochloro-oxyquinoline » et non « vioforme », etc., quoique l'on puisse avec avantage faire suivre les noms purement scientifiques des désignations commerciales mises entre parenthèses.

En général, les formules d'emploi et les étiquettes doivent être libellés de manière à être compris par des inspecteurs n'ayant que des connaissances scientifiques restreintes et ignorant les termes de commerce.

Les fonctionnaires turcs regardent d'un œil soupçonneux tout ce qui renferme les principes vénéneux ou explosifs. La difficulté de se procurer en Turquie du chlorate de potasse comme gargarisme en est un exemple.

LE CUIVRE AU CAUCASE

Malgré la richesse relative des gisements de cuivre que l'on trouve dans les provinces d'Elizabethpol, de Koutaïs et de Tiflis, on s'occupe peu de leur exploitation et en 1900 les établissements métallurgiques du Caucase n'ont produit que 3 743 tonnes de cuivre, c'est-à-dire environ la moitié de la production totale de l'Empire russe.

On donnerait un nouvel élan à l'industrie minière en autorisant la libre exploitation des mines dans les terrains qui appartiennent aux serfs de ces provinces. *Chem. Trade J.*

INDUSTRIE DU SUCRE DE CANNE
EN AUSTRALIE

(*Board of Trade J.*, novembre 1901, 299-301.)

Queensland. — L'industrie du sucre de canne dans les Etats Australiens se présente dans des conditions qui la distinguent des autres pays producteurs.

Le système en usage dans la plupart des pays est le système des « plantations » où de vastes cultures s'étendent à proximité des moulins et où la culture et la fabrication ne constituent qu'une même exploitation représentée par le capitaliste de race blanche et son haut personnel d'une part, et le peuple des ouvriers, travaillant fréquemment à bon marché, de l'autre.

C'est ce système qui prévalait au Queensland au début de l'histoire de l'industrie du sucre de canne.

Les territoires autrefois très vastes se sont récemment morcelés (plus particulièrement depuis que le Gouvernement a inauguré le système des moulins centraux), en un grand nombre de petites fermes, qui ont été louées ou vendues à des planteurs de cannes à sucre.

On peut attribuer à cet important changement un état de choses unique et, dans une grande mesure, particulier aux Etats Australiens qui produisent le sucre de canne.

Au point de vue économique et social, le résultat le plus sérieux de ce changement est que la propriété et l'occupation du sol sont aux mains d'un grand nombre de colons blancs, forts, responsables et amis du progrès, dont les familles promettent une génération nouvelle d'hommes et de femmes qui se répandra sur tous les territoires à cultiver.

Ces colons fournissent la canne à sucre nécessaire pour alimenter les moulins et il est évident que, non seulement la prospérité de l'industrie du sucre, mais aussi la colonisation de ce pays doit dépendre d'eux. Il y a actuellement 2610 planteurs de canne à sucre au Queensland qui ont en moyenne chacun un terrain de culture de 42,6 acres.

Ce système a une influence sérieuse sur l'offre et la demande de la main-d'œuvre. Les nombreux petits fermiers qui ont obtenu la concession des terres ne sont pas seulement des propriétaires ou des tenanciers, ce sont aussi des colons agriculteurs de race blanche qui s'occupent de cultiver le sol à leur profit.

De même que les laboureurs qui travaillent à gages un grand nombre de ces colons ne se seraient jamais rencontrés sur ce sol, excepté comme hommes libres, ayant un intérêt personnel dans l'exploitation; ce sont de rudes travailleurs qui exécutent le mieux certains genres de travaux des champs et qui, grâce à leur activité, ont déjà, dans une très grande mesure, modifié l'emploi exclusif des ouvriers à gages et dans des localités où jusqu'ici on ne rencontrait que rarement le cultivateur de race blanche.

Le tableau suivant montre la diminution du nombre d'insulaires du Pacifique employés et le développement simultané de la production sucrière.

Années	Canne à sucre	Sucre obtenu	Insulaires du Pacifique au Queensland
	Acres	Tonnes	Nombre
1885	38557	55796	10755
1890	40208	68924	9689
1899	79435	123289	8862

Le tableau suivant donne la production de sucre pendant les quatre dernières années. La diminution de la récolte et du rendement est due à l'extrême sécheresse.

Années	Canne à sucre	Sucre obtenu	Rendement par acre
	Acres	Tonnes	Tonnes
1897	65432	97916	1 40
1898	82391	163734	1 98
1899	79435	123289	1 55
1900	72631	92554	1 27

Le tableau suivant indique le prix du sucre brut avec les prix correspondants du sucre raffiné de la « Colonial Sugar Refining Company » pendant les années désignées :

Années	Prix du sucre brut	Prix du sucre raffiné La tonne
	£. s. d.	£. s. d.
1895	9 9 8	16 6 0 1/2
1896	9 9 5	17 7 8
1897	8 18 5	16 6 1 1/2
1898	8 11	15 8 8
1899	9 4 10	15 8 7 1/2
1900	9 19 0	16 4 4
Prix moyen	9 5 5	16 3 8

Valeur totale de la production en 1900, 920913 livres.

Valeur en moyenne de la production de 1897 à 1900, 1076318 livres, 15 shillings, 9 pences.

Nouvelle Galles du Sud. — A la suite d'un rapport sur l'histoire et le développement de l'industrie sucrière, on donne le tableau ci-dessous qui montre l'étendue des plantations de canne à sucre cultivées pendant les années qui vont de 1895 à 1899.

Années	Superficie des plantations	Sucre obtenu
	Acres	Tonnes
1895	14198	22213
1896	18194	28557
1897	12930	27653
1898	14378	29110
1899	9435	15352
Moyenne pour 5 années de production	13908	24577

Le rendement moyen de sucre par acre pendant les cinq années mentionnées a été de 1,76 tonne.

La production de la canne à sucre dans la Nouvelle Galles du Sud, en 1899, a été de 170509 tonnes, soit un rendement de 18 tonnes de cannes à sucre par acre.

Pendant la même année, la production du Queensland a été de 1 176 466 tonnes et le rendement par acre tel qu'il est indiqué par le rapport, a été de 14,8 tonnes.

PAPIER FABRIQUÉ AVEC L'ÉCORCE D'AVOAVO A MADAGASCAR

(*U. S. Cons. Reps.*, janvier 1902).

L'avoavo est un arbuste sauvage de 9 à 12 pieds de haut avec des branches courtes d'une épaisseur moyenne de 4 à 5 pouces et dont la feuille ressemble beaucoup à celle du laurier. On le trouve partout, sur les côtes et à l'intérieur de l'île; l'écorce peut être utilisée en toute saison.

Après avoir enlevé la couche extérieure de l'épiderme, qui de est teinte grisâtre, on forme avec la couche intérieure parfaitement blanche et légèrement poisseuse une grosse boule qu'on met à tremper dans l'eau courante. On divise cette boule petit à petit en un certain nombre de parties et les morceaux ainsi séparés sont lavés et introduits dans un grand pot avec une certaine quantité d'eau, on recouvre ensuite la masse de cendres, puis d'une seconde couche d'écorce qu'on recouvre de nouveau de cendres et ainsi de suite jusqu'à ce que le pot soit aux trois quarts plein.

On remplit ensuite le pot avec de l'eau, on remet le couvercle et on fait bouillir le tout pendant deux ou trois jours sans interruption en ayant soin d'ajouter de temps en temps de l'eau très propre pour remplacer celle qui s'est évaporée et en y jetant toujours une poignée de cendres.

Le matin du troisième jour, l'écorce complètement réduite par la cuisson, ressemble à une bouillie épaisse qu'on passe sur un tamis et qu'on lave ensuite dans l'eau fraîche.

Cette bouillie est battue, et pétrie se transforme sous les doigts en une pâte douce qu'on étend encore humide sur les feuilles vertes de l'arbre du voyageur à l'aide d'un outil spécial qui consiste en deux baguettes d'environ 18 pouces de long, réunies par des traverses de bois de raffia, le seul bois, semble-t-il, auquel la pulpe n'adhère pas. C'est la partie la plus délicate de toute l'opération.

On donne à la feuille de papier l'épaisseur voulue avec la paume de la main humide puis on la presse, on l'étale, on la lisse et on l'expose au soleil.

Aussitôt qu'elle est sèche, on la glace au moyen d'une eau de riz faible qu'on étend avec la main, comme l'amidon sur le linge. La feuille, encore humide, est ensuite bien lissée à la main ou au moyen d'un caillou poli.

Finalement, on la sèche, on la détache de la feuille verte et le papier est terminé. Chaque feuille ainsi obtenue vaut de 1 à 2 cents; elle mesure 20 à 30 pouces de long et 10 pouces de large; finalement on l'apprête pour la réunir aux autres.

LES PLANTATIONS DE VANILLE AUX SEYCHELLES

(*Board of Trade J.*, octobre, 1901.)

Quoique en 1900, la quantité de vanille exportée ait été de 17 569 kilogrammes, la récolte de l'année n'a pas dépassé 12 000 kilogrammes en réalité, une certaine partie de la vanille de 1899 ayant été comprise dans les expéditions de 1900. Le rendement de 1901 sera probablement le plus fort qu'on ait enregistré jusqu'ici.

La préparation de la vanille s'est perfectionnée pendant ces dernières années.

On la sèche presque toute dans des chambres-séchoirs, chauffées à l'air chaud au lieu de la laisser sécher au soleil.

Ceux qui préparent en grand la vanille sont en train de faire bâtir des maisons à deux étages où s'effectuera tout le processus de la préparation, depuis le traitement à la vapeur des gousses vertes jusqu'à l'emballage de la vanille prête pour la vente.

En 1900, la vanille préparée se vendait de 12 à 20 roupies la livre.

Dans le rapport du livre Bleu de 1899, des conseils étaient donnés au sujet de la culture de la vanille.

Il existe aussi un excellent traité sur la question de M. J. S. Galbraith, publié par le ministère de l'Agriculture des Etats-Unis.

LE MERCURE AU MEXIQUE

Le mercure se rencontre au Mexique dans les terrains crétacés de l'Etat de Guerrero. L'âge de la formation et la nature de ces dépôts sont les mêmes que ceux des dépôts que l'on trouve en Californie. Le Mexique a produit en 1900 environ 335 tonnes métriques de mercure.

La Tierra de Mexico, déc. 1901.

LE PLATINE DANS LA COLOMBIE BRITANNIQUE

On signale de Vancouver que plusieurs des échantillons d'or apportés du Yukon renferme des quantités considérables de platine. Il est probable que de grandes quantités de métaux de la série de platine sont rejetées par les chercheurs d'or qui n'en connaissent pas la valeur. Le platine se trouverait dans un sable noir renfermant beaucoup de fer magnétique et une quantité variable d'or.

LA PRODUCTION DE MERCURE
DES ETATS-UNIS

(*Chem. and Druggist*, janvier 1902).

En novembre 1901, San Francisco a reçu 1 374 bouteilles de mercure. Pendant les 11 mois écoulés au 30 novembre 1901, il a été reçu 18 162 bouteilles contre 18 046 pendant la période correspondante en 1900 et 21 739 en 1899. Dans ce nombre ne sont pas comprises les expéditions faites directement des mines aux consommateurs.

Les exportations faites par eau de San Francisco pendant les 11 mois se sont réparties comme suit : Sibérie, 2 bouteilles ; Corée, 12 ; Japon, 24 ; Amérique du Sud, 20 ; Amérique Centrale, 1 008 ; Mexique, 3 436 ; Colombie anglaise, 32 ; New-York, 70 ; total, 4 604 bouteilles contre 6 588 en 1900.

En 1901, 1 000 bouteilles avaient été expédiées en Chine, mais ce pays n'a pas pris de mercure en Californie en 1901.

La production de mercure devient très faible aux Etats-Unis et les établissements industriels n'ont pu augmenter leur rendement d'une manière importante. Il y a deux ans, leur stock était de 2 300 bouteilles ; l'année suivante, il s'est abaissé à 1 200.

Les résultats obtenus par les établissements reconnus de Boston ont été peu encourageants.

Le rendement normal de la Napa et de la New-Idria réunies est d'environ 400 bouteilles par mois.

La production totale aux Etats-Unis l'année dernière a été d'environ 27 000 bouteilles.

La Compagnie d'Actna a dépensé 25 000 livres sterling pour des recherches, mais n'a pas réussi à découvrir de nouveau filon de minerai ayant quelque valeur. La compagnie de Boston a été plus heureuse ; son rendement est de 200 flacons par mois, et ce rendement, on l'espère, ne pourra qu'augmenter dans l'avenir.

NOUVELLE USINE
POUR LA FABRICATION DE L'ALUMINIUM

La Pittsburgh Reduction Co vient d'achever l'installation de son usine canadienne, commencée il y a deux ans, sur la rivière Saint-Maurice. Cette usine, qui a coûté 5 millions de francs environ, possède 10 000 chevaux de force et pourra produire 10 tonnes d'aluminium par jour.

WOLFRAMITE AUX ÉTATS-UNIS

La Wolframite vient d'être découverte dans les Black Hills du Dakota. Le minerai renferme parfois jusqu'à 61 % d'acide tungstique.

On a également signalé des dépôts de wolframite dans l'Arizona et le Nevada.

Chem. Trade J., janvier 1902.

PRODUCTION DE SODIUM
MÉTALLIQUE, PAR ÉLECTROLYSE DU NITRATE DE SODIUM FONDU

(*Journ. Franklin Instit.*, janvier 1902.)

J. D. Darling décrit la fabrication du sodium métallique et de l'acide nitrique telle qu'elle est conduite aux usines de Harrison Bros et Cᵒ à Philadelphie.

L'anode est constituée par un pot en fonte renfermant le nitrate à décomposer ; il est entouré d'un revêtement de briques. Le fond du pot est recouvert d'une couche de 15 centimètres d'une terre réfractaire sur laquelle vient reposer la coupe creuse ; le nitrate occupe la place vide entre la coupe et le pot et la coupe est remplie d'hydroxyde de sodium fondu. La cathode constituée par un tube de fer est suspendue dans la coupe et en touche presque le fond. Lorsqu'on chauffe le four par l'extérieur, l'électrolyte fond, pénètre dans les parois de la coupe et permet alors au courant de passer ; l'électrolyte est décomposé en sodium, oxygène et dioxyde d'azote ; ces gaz s'échappent par un trou *ad hoc*. La première partie du sodium libérée s'unit à l'hydroxyde de sodium pour former probablement de l'oxyde de sodium, au bout de quelque temps, le sodium métallique vient nager à la surface de l'électrolyde où on le recueille. Les gaz sont envoyés dans des tours à eau et transformés en acide nitrique.

L'INDIGO NATUREL
ET L'INDIGO ARTIFICIEL EN ALLEMAGNE

(*Frankfurter Zeit.* janvier 1902.)

En Prusse, le département des équipements militaire du Ministère de la Guerre a pris récemment une décision très importante au point de vue de l'industrie chimique allemande.

Les échantillons qui, jusqu'ici, étaient envoyés aux fabricants de drap bleu employé dans l'armée étaient teints avec l'indigo non purifié tiré de la plante. Il a été constaté que l'indigo artificiel allemand donne une teinte plus pure et plus brillante et d'égale solidité.

Les autorités militaires ont décidé, en conséquence, de n'envoyer à l'avenir que des échantillons exclusivement teints avec l'indigo artificiel.

Les fabricants de draps ont été autorisés à travailler d'après l'ancien procédé pour exécuter la commande de l'année suivante, afin de leur donner les moyens d'écouler le stock du produit non raffiné de l'indigo naturel qu'ils peuvent encore avoir en magasin.

La consommation d'indigo allemand se trouvera ainsi notablement augmentée. La valeur des exportations de la teinture artificielle a atteint près de 1 500 000 marks en 1900, tandis que le rapport de l'indigo naturel a baissé, pendant la même période, de 4 300 000 marks.



L'INDUSTRIE DES RAISINS SECS DE CALIFORNIE

(*Journal of te Sooiety of arts*, décembre, 1901.)

La consommation annuelle de raisins secs dans les Etats-Unis s'est élevée en moyenne, pendant les cinq dernières années, à environ 80 000 000 livres, soit presque une livre par tête. Toute cette quantité vient, en réalité, des Etats-Unis, alors qu'il n'y a pas encore longtemps, c'était l'importation qui subvenait aux besoins de la consommation.

Jusqu'ici, on n'a pu obtenir de plant indigène convenant à la préparation des raisins secs. Il y a plus de vingt-cinq ans, différents plants de vigne de choix ont été introduits en Californie, ces plants venaient d'Espagne, le pays d'où proviennent presque tous les raisins secs.

Cette industrie ne paraissait pas tout d'abord susceptible de développement commercial; mais il est à remarquer que, dès 1885, les effets de l'accroissement de production en Californie ont commencé à se faire sentir dans la diminution des importations.

Pendant l'année fiscale 1881-86, les importations sont tombées à 40 000 000 livres, alors que, seulement deux ans plus tôt, elles avaient été de 54 000 000 livres.

D'autre part, c'est cette année-là que, pour la première fois, la production de la Californie a commencé à assumer des proportions commerciales et s'est élevée à 9 000 000 livres contre 200 000 l'année précédente.

L'impulsion donnée à cette époque à l'industrie des raisins secs ne s'est jamais ralentie; la production a augmenté par sauts et par bonds jusqu'à atteindre, en 1895, le chiffre le plus élevé qu'on ait enregistré, 103 000 000 livres.

Depuis 1895, la production des raisins secs de Californie a baissé et la cause en doit être attribuée, assure-t-on, à des conditions climatériques défavorables et non à l'intérêt moins grand accordé à cette industrie.

Les exportations de raisins secs de Californie ont pris, au début, une importance suffisante pour figurer à part sur les rapports officiels du Ministère des Finances des Etats-Unis pendant l'année fiscale qui s'est terminée au 30 juin 1898.

Des personnes compétentes estiment que 64 000 acres sont consacrés à la culture de la vigne en vue de la préparation des raisins secs dans le district producteur de Californie. La ville de Fresno, connue dans toute l'étendue de la Californie sous le nom de « Ville des raisins secs », est le centre d'un district qui fournit environ les deux tiers du rendement total de cet Etat.

Huit mois de soleil et de l'eau en abondance pour les besoins de l'irrigation font de cette région le district idéal du monde pour la production des raisins secs.

L'INDUSTRIE TEXTILE EN BULGARIE

(*Journ. of the Society of Arts*, décembre 1901.)

L'industrie textile en Bulgarie a atteint un certain développement et la production est maintenant estimée à 240 000 livres sterling par an.

Jusqu'en 1899, il n'y avait pas de filatures dans la Principauté, mais au mois de mai de cette année-là, une Société Anglo-Bavaroise a établi une filature à Varna au capital de 48 000 livres sterling. Selon la *Revue d'Orient*, cette entreprise a réussi et se prépare à ouvrir une succursale, soit à Philadelphie, soit à Bourgas. Le Gouvernement a accordé à la Compagnie toute l'assistance possible, sous le couvert de la loi pour l'encouragement des industries nationales; le matériel venant de l'étranger entre en franchise dans le pays et les produits fabriqués bénéficient de tarifs réduits sur les chemins de fer de l'Etat.

L'importation de cotonnades en Bulgarie, dont le chiffre total variait précédemment entre 160 000 livres sterling et 200 000 livres sterling, accuse maintenant une tendance marquée à diminuer, par suite de la concurrence de ces filatures.

Les progrès de l'industrie textile bulgare ont été particulièrement sensibles dans les provinces de Philippopolis, de Carlovo, de Sevlievo, Tirnovo, Slivno et Zagora. Les principaux produits sont un drap connu sous le nom de « chayak », qui ressemble un peu au cachemire; un drap blanc assez grossier, appelé « alba »; divers articles de dentelle et garnitures et des tapis désignés sous le nom de « kilims ».

Les exportations de produits textiles de fabrication bulgare ont une certaine importance et leur valeur approximative atteint en moyenne 120 000 livres sterling par an.

Les principaux marchés sont la Turquie d'Europe, la Roumanie et la Serbie.

Le Gouvernement bulgare fait tout ce qui dépend de lui pour encourager cette industrie.

Sans parler des uniformes militaires qui sont tous faits avec du drap fabriqué dans le pays, un décret ministériel a imposé à tous les employés du Gouvernement et des communes de ne porter que des vêtements fabriqués en Bulgarie; toute infraction à ce règlement est punie d'amende.

Si l'on considère que les employés et les fonctionnaires publics en Bulgarie représentent presque 30 % des acheteurs probables de vêtements de fabrication étrangère, il devient évident que l'importation de ces vêtements a dû baisser considérablement, en dépit de la diminution des prix.

D'après les récents chiffres officiels, ces importations sont tombées de 880 000 livres sterling en 1896, à 50 000 livres sterling en 1897, à 34 400 livres en 1898 et à 270 320 livres en 1899.

Le Gouvernement encourage aussi, dans la plus large mesure possible, la fabrication des tapis (« kilims »).

En 1899, un décret ministériel a décidé que la préférence serait donnée aux articles de fabrication

indigène, lorsqu'on aurait besoin de tapis pour les bureaux publics.

Pour terminer, nous mentionnerons l'école qui vient d'être ouverte à Slivno en vue de donner un enseignement concernant toutes les branches de l'industrie textile.

LES FOURNITURES
PHOTOGRAPHIQUES AU BRÉSIL

(*U. S. Cons. Reps.*, décembre 1900.)

Plaques. — Les plaques employées sont toutes importées ; la marque Lumière, qui est la plus demandée, vient de France ; les marques Marion et Ilford de la Grande-Bretagne. On ne connaît pas de plaques américaines. On demande des plaques de mesures métriques 9 × 12 ; 13 × 18 ; 18 × 24 et 24 × 30 centimètres qui puissent résister à un climat semblable à celui des Etats du Sud, température rarement supérieure à 90° F. (32° C.) mais de 85° au moins d'humidité. Il faut qu'on puisse se servir des plaques sans avoir besoin de mettre de la glace dans le révélateur, que ces plaques ne se gondolent pas et ne se ramollissent pas dans l'eau à 65 ou 75° F. (20 ou 25° C.), qu'elles s'impressionnent rapidement et qu'elles soient riches en argent.

Papier. — Les papiers employés sont le papier sensible gélatiné uni ou mat et un papier rapide. Ces papiers viennent de France et d'Angleterre en pochettes de une et deux douzaines de feuilles coupées de dimensions. Elles sont d'abord enveloppées dans plusieurs feuilles d'un papier spécial qui les protège contre l'humidité et finalement placées dans des enveloppes non actiniques cachetées.

Les professionnels qui importent le papier et le sensibilisent selon les besoins, emploient beaucoup le papier albuminé et un peu le papier au platine. Un peu de papier au ferro-prussiate, coupé de dimensions, nous est venu des Etats-Unis, en tubes de fer blanc cachetés et aussi un autre papier, se développant à l'eau, qui a assez bien réussi.

On a besoin de papiers gélatinés de bonne qualité et de papier au collodion pouvant se conserver pendant quelques mois, n'exigeant pas de formules compliquées pour le virage et le fixage et qu'on puisse sans danger laver dans l'eau à 65-75° F. (20 ou 25° C.). Le papier doit donner des épreuves qui ne s'effacent pas rapidement lorsqu'elles ont été convenablement traitées. Le marché doit être bon pour les papiers à développement qui donnent des effets au platine et au charbon. Les papiers au platine et autres se développant dans l'eau semblent devoir plaire aux amateurs.

Les fabricants de papiers et de plaques qui opèrent sur ce marché doivent avoir leurs instructions imprimées en portugais ou bien en espagnol et en italien ; celles en anglais ne seraient comprises que de très peu de personnes.

Révélateurs. — Les photographes professionnels se sont servi jusqu'ici de révélateur au fer, mais ils préfèrent à présent ceux au métol et à l'hydroquinone. Deux ont surtout confiance dans le pyrogallol. L'amateur emploie le métol et l'hydroquinone, soit séparés, soit combinés ; quelques-uns emploient la glycine.

Les agents de développement sont presque exclusivement de fabrication allemande. Mais avec des produits comme l'hyposulfite, les différentes variétés de potasse et de soude, l'or, le platine, l'acélate de plomb, les Etats-Unis pourraient entrer en concurrence avec l'Angleterre et la France qui détiennent actuellement cette industrie.

Parmi les produits chimiques, les sels suivants : carbonate de soude, sulfite de soude, carbonate de potasse, etc., sont importés anhydres parce que la taxe est en raison du poids.

Ces préparations ne demandent pas beaucoup de soin et ne s'altèrent pas dans ce climat, tandis que les préparations cristallines s'abîment rapidement.

LE MERCURE EN ITALIE

D'après le *Bolletino delle finanze*, on aurait trouvé en Toscane des minerais de mercure aussi riches que ceux des mines d'Almaden. Les dépôts principaux seraient à San-Salvatore, Comacchio et à Siele, dans la province de Grosseto. Environ 95 % du mercure actuellement produit en Toscane prend le chemin de l'Angleterre.

LE NOUVEAU « TRUST »
DU MANGANÈSE

Il vient de se former à Berlin, au capital de 3 000 000 de marks, un trust régissant toutes les mines de manganèse du Caucase. Ces mines peuvent produire un total de 400 000 tonnes par an.

LE CUIVRE EN BOHÊME

D'après *Engineering and Mining Journal*, on aurait découvert, aux environs de Graslitz et Klimenthal en Bohême, de très importants gisements de minerais de cuivre.

Cent ouvriers sont déjà occupés à l'extraction du minerai qui est, paraît-il, très riche et on a commencé l'installation d'une usine.

LES MINES D'OR DE L'URUGUAY

Les mines d'or de Rivera ont produit, en 1899 61,336 kil. d'or ; en 1900, 71,234 kil. et 71,946 kil. en 1901. Les mines sont presque toutes à la surface du sol. Le procédé d'extraction au cyanure est employé. Les concessionnaires sont Français et emploient des outils français.

Consular Reports, Juillet 1902.



LE TITANE EN VIRGINIE

L'American Rutile C°, de Washington, exploite un dépôt de rutile qui se trouve sur la rivière Tye, dans le comté de Nelson. Le rutile se trouve disséminé dans le feldspath ou le quartz en granules de 2 à 3 millimètres de diamètre et constitue 25 % de la masse rocheuse. Le minerai qui peut être employé pour la production de fer ou d'acier titané est concentré à Charlotte et envoyé.

Eug. et min., J., Mars 1902.

LA PRODUCTION DU MERCURE
DANS LE MONDE EN 1901.

La production totale a été de 3335 tonnes. Les Etats-Unis en ont produit 992, l'Espagne 846, l'Autriche 512, la Russie 368, Mexico 335 et l'Italie 278.

La production de l'Autriche a diminué de 7 %, celle de l'Espagne de près de 24 % ; mais celle de la Russie a augmenté de 8 %, celle de l'Italie de 26,4 % et celle des Etats-Unis de 2,6 %.



BIBLIOGRAPHIE

Manuel de la propriété industrielle et commerciale (Brevets d'invention, Marques de fabrique et de commerce, Dessins et modèles de fabrique, Secrets de fabrique, Nom commercial, Concurrence déloyale, etc.), par Alfred Lambert, avocat à la Cour d'appel de Paris, 1903. — Paris, V. Giard et Brière, éditeurs, 1 vol. in-18. Prix : 3 fr.

M. Alfred Lambert, avocat à la Cour d'appel de Paris, membre du Comité de la Société de Sociologie de Paris, faisait paraître, il y a quelques mois, à notre Librairie, un *Manuel des Sociétés et Associations*, où il étudiait succinctement, au point de vue juridique et pratique, les divers types de sociétés ou associations et en marquait les traits essentiels. Dans le présent ouvrage, il expose tout ce qui concerne la propriété industrielle et commerciale.

Les lois des 9 juillet 1901 et 7 avril 1902, l'arrêté du Ministre du Commerce du 5 septembre 1901, l'acte additionnel à la Convention du 20 mars 1883, daté du 14 décembre 1900 et promulgué en France le 15 avril 1902, ont sur plusieurs points importants corrigé ou modifié le régime légal, national ou international, de la propriété industrielle et commerciale.

Il a donc paru utile de présenter au public, tel qu'il résulte de ces réformes, l'ensemble de cette législation de la propriété industrielle et commerciale, qui retentit d'une façon si manifeste sur la vie économique tout entière du pays. Elle se lie à des intérêts si multiples et si respectables, elle importe à un tel point à la foule compacte de ceux qui se livrent à l'activité commerciale ou industrielle ou en vivent à un titre quelconque, qu'il a semblé que, dans la littérature juridique, il y avait place encore pour le présent Manuel.

L'auteur n'entend point méconnaitre l'importance considérable des savants traités parus déjà sur la même matière. Mais, d'une part, ils sont antérieurs aux réformes indiquées plus haut ; et, par ailleurs, ils se présentent sous un format tel et avec une abondance si luxuriante de détails et de dissertations qu'ils ne peuvent être abordés par tous.

Et puis, si l'auteur est fort éloigné de dédaigner pour son travail l'accueil des professionnels du droit, il a tenu aussi à ce qu'il fût entre les mains des industriels et des commerçants un instrument facile et commode, leur fournissant sur tous les points, avec

la théorie succincte du droit, les minutieuses indications de la pratique. Il a voulu également qu'il leur permît de déjouer les calculs de la fraude, d'assurer envers et contre tous la loyauté des transactions, et d'apercevoir clairement dans la sphère où s'exerce leur labeur la place du vrai et du juste.

PETITES NOUVELLES

Congrès International pour la prévention et la cure des maladies du travail (Milan, 1904).

C'est d'après l'initiative de M. le Docteur M. De Cristoforis, député au Parlement italien, que ce

Congrès aura lieu, en 1904, à l'occasion des fêtes pour l'ouverture du Simplon. Il aura pour but :

1° l'étude, la prévention et la cure des maladies du travail et les lois relatives ; 2° une exposition d'hygiène, industrielle et professionnelle.

Une première énumération des questions que l'on répute les plus dignes d'étude et de discussion, et le programme de l'exposition seront envoyés prochainement aux Chambres de travail, aux corporations qui s'occupent d'assister les travailleurs, aux médecins, aux philanthropes, aux industriels et à toutes les personnes qui étudient cette matière si importante au point de vue scientifique, social et industriel.

Le Propriétaire-Gérant : Dr G. Quesneville.

Saint-Amand (Cher). — Imp. Bussière.

Saint-Amand (Cher). — Imprimerie Littéraire et Scientifique, Bussière

DÉCEMBRE 1902

LE MERCURE SCIENTIFIQUE

MÉMORIAL DE CHIMIE INDUSTRIELLE, DE PHARMACIE ET D'HYGIÈNE

(COMPLÉMENT DU *MONITEUR SCIENTIFIQUE*)

Prix du numéro : 50 c. — Pour un an, France : 5 fr. — Etranger : 6 fr.

Direction et Administration : 12, rue de Buci, Paris.

SOMMAIRE

DU

NUMÉRO DE NOVEMBRE 1902

DE LA

MÉDECINE SCIENTIFIQUE

Prix : Pour un an, France, 6 fr. — Etranger, 7 fr.
Pour les abonnés du *Moniteur Scientifique*, 5 fr.

DIRECTEUR :
G. QUESNEVILLE
DOCTEUR ÈS SCIENCES, DOCTEUR EN MÉDECINE
Professeur agrégé à l'Ecole de pharmacie

SOMMAIRE

DU

NUMÉRO DE DÉCEMBRE 1902

DU

MERCURE SCIENTIFIQUE

RÉCENTES EXPÉRIENCES
SUR LA CULTURE DU TABAC

(*Imperial Institute Journal*, mars 1902.)

L'industrie du tabac s'est tellement spécialisée que le planteur, s'il veut voir ses efforts couronnés de succès, a besoin d'acquérir une connaissance approfondie du côté scientifique des méthodes qui concernent la culture et la fermentation de ce produit.

Les qualités de la feuille de tabac, au point de vue des dimensions, de la forme, de l'épaisseur, du goût et de l'arome, du grain et de l'aspect général, sont si facilement influencées et si difficiles à réaliser qu'on ne peut cultiver le tabac avec succès dans des localités nouvelles qu'après de nombreux essais.

A l'heure actuelle, le Ministère de l'Agriculture fait procéder en Irlande à des expériences sur la culture du tabac. Le rapport n° 63, émané du Ministère de l'Agriculture des Etats-Unis, contient d'utiles renseignements sur ce sujet, et le résumé suivant est tiré de cette source. Le rapport passe en revue les recherches expérimentales auxquelles on se livre depuis ces dernières années aux stations d'essais agricoles situées dans des localités très distantes les unes des autres et a pour but d'éclairer les différents problèmes qui concernent le développement et la culture du tabac.

Méthodes employées pour faire germer les graines dans les couches. — A la station de l'Etat d'Alabama, on a comparé différentes méthodes pour faire lever les graines de tabac. On a ensemencé plusieurs couches, les unes découvertes et les autres recouvertes de cloches. Pendant la première année d'essais, la plus grande partie des plantes des couches découvertes ont été détruites par une longue période de froids et pendant la seconde saison, elles ont souffert des ravages des pucerons. Dans les couches couvertes, les plantes sont bien venues, ont eu un développement rapide et n'ont pas eu à subir les attaques des insectes.

D'après ces résultats, il est évident que dans les conditions climatériques de l'Alabama, les jeunes plantes de tabac subissent rapidement l'influence des températures basses et sont rapidement détruits par la gelée. A la Station de Colorado, on a reconnu au cours des expériences, que pour obtenir des plants en état d'être transplantés, il n'était pas plus long de faire germer des graines dans des châssis froids que d'avoir recours aux couches.

La méthode suivante, employée à la station de Géorgie pour faire germer les graines, a donné des résultats très satisfaisants. Les graines ont été mises à tremper pendant une demi-heure dans des verres à boire remplis d'eau ; l'eau a été ensuite vidée et les verres placés sur des soucoupes contenant de l'eau ; chaque verre a été recouvert de gobelet retourné de façon à maintenir la graine bien imprégnée d'eau dans une atmosphère humide.

Au bout d'une semaine, la graine qui avait commencé à germer a été semée dans un châssis froid et un mois plus tard on a obtenu des plantes en état d'être transplantées dans les champs.

Dans les expériences faites à la Ferme centrale d'essais, au Canada, les graines ont été semées dans des couches et une partie des plants ainsi obtenus ont été transplantés dans des châssis froids avant de l'être dans les champs. On a constaté une différence marquée entre les plants qui provenaient directement des couches et ceux qui avaient d'abord passé par les châssis froids. Ceux-ci étaient plus robustes et se développaient plus rapidement que ceux qu'on avait pris directement des couches.

On a constaté aussi que si les plants étaient transplantés dans une seconde couche avant de l'être dans les champs, leur vigueur se trouvait augmentée et le nombre de plants perdus par suite de la transplantation était sensiblement réduit.

Dans les districts où les maladies par le champignons ont donné de sérieux ennuis, on a reconnu qu'il était parfaitement possible de stériliser le sol des couches. A cet effet, on peut employer l'eau bouillante, les pierre chaudes ou la vapeur à haute pression.

Il a été prouvé que les dimensions, le poids et le degré de maturité de la graine, ainsi que la méthode de culture avaient une sérieuse influence sur le rendement.

Variétés de Tabac. — A Calhoun, la station de la Louisiane du Nord, on a essayé dix variétés de tabac, à savoir Conqueror, Hester, Long-Leaf Gooch, Ragland Improved, Sweet Oronoko, White Burley, Comstock Spanish, Persian Rose, Improved Havana et Brazilian American. Parmi celles-ci, Comstoch Spanish, Persian Rose, Improved, Havana et Brazilian American sont des variétés de feuilles de cigare et les autres sont désignées comme des variétés de feuilles claires. Les dernières nommées, à l'exception de White Burley, ont donné une feuille qui, une fois préparée, était d'un jaune citron ; elles ont mieux réussi que les variétés de feuille de cigare qui, après avoir subi une préparation, donnaient des feuilles trop claires et seulement en petite quantité.

On a reconnu aussi que Conqueror, Long Leaf Gooch, Hester, Oronoko et Ragland Improved étaient, après nettoyage, plus claires que les autres variétés de feuilles claires et que Vuelta de Abajo, Havana, Seed-Leaf, Imported Havana, Choice Havana, Little Dutch et Pumpelly donnaient une feuille plus soyeuse et de texture plus fine que les autres variétés de cigares obtenues dans les expériences.

La variété de tabac qu'on peut cultiver dans un district dépend en partie des conditions climatériques et aussi de la nature du sol. Quand on fait des essais de variétés, il faut tout d'abord tenir compte du genre de tabac qui convient le mieux à la localité, au sol et de la qualité qu'on peut raisonnablement espérer obtenir selon les conditions climatériques et la nature du sol.

Influence de la distance laissée entre les plantes. — On a étudié à la station du Wisconsin l'influence de la distance laissée entre les plantes sur le rendement et l'épaisseur de la feuille. Les plantes ont été disposées à 20 pouces l'une de l'autre en rangées séparées par des intervalles de 31 à 36 pouces et d'autres

à 24 pouces l'une de l'autre en rangées séparées par des intervalles de 42 pouces.

On a reconnu que lorsqu'il y avait peu d'intervalle entre les plantes, le rendement se trouvait accru et que les plantes les plus rapprochées les unes des autres dans la rangée donnaient une feuille plus mince que celles entre lesquelles l'intervalle était plus grand; mais l'effet n'était pas le même quand on diminuait l'intervalle entre les rangées. Un intervalle de 31 pouces entre les rangées suffisait pour le plein développement des plantes.

La surface d'une livre de feuilles préparées provenant des plantes les plus rapprochées les unes des autres était 42,01 p. carrés et 40,86 p. carrés pour les feuilles des plantes les plus éloignées les unes des autres.

D'autres expériences, faites en vue de se rendre compte jusqu'à quel point les plantations faites à intervalles rapprochés sont susceptibles de donner de bons résultats, ont montré que des intervalles de un pied entre les plantes de chaque rangée convenaient à Wilson Hybrid, la variété cultivée dans cette expérience.

D'après ces expériences et d'autres encore, on a conclu que lorsque les plantes étaient trop rapprochées les unes des autres, le développement des feuilles se trouvait entravé et que des intervalles trop grands entre les plantes tendaient à produire des feuilles grossières.

Les dimensions de la feuille, son épaisseur, son élasticité et la longueur de ses nervures peuvent être plus ou moins modifiées selon l'intervalle laissé entre les plantes d'une même rangée.

Essais des engrais. — Les résultats des expériences faites dans le Kentucky ont montré que le chlorure et le sulfate de potassium donnaient des résultats également satisfaisants comme engrais pour le tabac et que le nitrate de soude donnait une meilleure qualité de feuille que l'azote sous d'autres formes.

On fait aussi des essais d'applications d'engrais complets et incomplets.

Une application de 80 livres de nitrate de soude, 80 livres de sang séché, 160 livres de chlorure de potassium et 140 livres de superphosphate double par acre, a donné un rendement de 1460 livres de feuilles préparées par acre; en doublant la quantité d'engrais, on a obtenu un rendement de 1620 livres.

On a reconnu que les engrais appliqués sur un sol en état satisfaisant de fertilité augmentaient considérablement le rendement du tabac et que le chlorure de potassium était plus actif que les carbonates de potasse et de magnésie.

A Calhoun, où les expériences ont été faites sur des terres sablonneuses rouges et sur des terres sablonneuses grises, on a reconnu que la potasse n'avait qu'une action faible ou nulle sur la récolte, mais que l'azote sous forme de nitrate de soude, de sulfate d'ammoniaque, de farine de grains de coton ou de sang séché augmentait sensiblement le rendement.

Une application de farine de grains de coton, de phosphate acide et de sulfate de potasse a donné la meilleure qualité de feuille.

Les effets des différents engrais sur le tabac ont été étudiés à la Station de la Virginie.

Cinq plantations, fumées avec des engrais complets, le prix de l'acre étant le même pour tous, ont été comparées avec une plantation non fumée. C'est le sang séché qui a donné le plus fort rendement et le meilleur résultat au point de vue profit comme source d'azote.

Le tabac cultivé sans engrais a mûri dix à quinze jours plus tard que celui qu'on avait cultivé avec application d'engrais.

Influence de l'époque de la récolte. — Des expériences ont été faites à la Station du Wisconsin pour rechercher si l'époque de la récolte avait une influence sur la feuille du tabac au point de vue des dimensions et de l'épaisseur et si la perte subie par suite de la préparation diminue lorsqu'on laisse des plantes en terre très longtemps après l'élagage.

Les résultats ont montré que, lorsqu'on laissait les plantes en terre pendant 32 jours au lieu de 18 jours, l'épaisseur de la matière sèche de la feuille avaient une tendance à augmenter, ainsi que le rendement, c'est-à-dire qu'après la préparation, la feuille obtenue avait un poids plus élevé, mais que la superficie par acre était moindre. C'est ainsi qu'on est arrivé à varier la qualité au point de vue commercial et à élever considérablement les prix en faisant la récolte à différents degrés de maturité.

Cette méthode est une de celles qui ont permis le plus sûrement d'obtenir une qualité déterminée de tabac.

Effet de l'effeuillage sur les plantes à tabac. — L'effeuillage qui consiste à enlever les feuilles de la tige de la plante à mesure qu'elles arrivent à maturité, a un effet marqué sur le développement et la composition chimique des feuilles supérieures.

En enlevant les feuilles inférieures, on active le développement des feuilles supérieures et la proportion de matière azotée et de nicotine devient plus élevée.

Beaucoup de planteurs estiment que l'effeuillage est la meilleure méthode à employer pour récolter les feuilles de tabac, genre cigare et cigarette, car ces feuilles ont ainsi le même degré de maturité et le produit préparé ultérieurement acquiert par conséquent un caractère plus uniforme.

Plus l'élagage a été tardif et plus on a laissé de feuilles à la plante, plus le rendement a été considérable. L'époque de l'élagage et la manière d'élaguer ont une grande influence sur la nature de la feuille obtenue. D'une manière générale, plus une plante est élaguée tôt, plus elle est coupée bas, plus les feuilles deviennent lourdes, riches et colorées. C'est un avantage marqué pour certaines récoltes, mais un désavantage pour d'autres.

Maladies du tabac. — Les maladies auxquelles on a acccordé le plus d'attention se manifestent pendant le travail de préparation et sont communément désignées sous les noms de *stem rot*, *pole burn* ou *pole-*

sweat (moisissure, pourriture des nervures). Cette dernière maladie se manifeste sous l'aspect de petites taches sombres sur la surface de la feuille près des nervures et du côté central, là où l'humidité est plus abondante. On attribue l'origine de cette maladie au développement d'un champignon qui attaque la feuille et donne accès à des bactéries qui désagrègent et détruisent partiellement le tissu de la feuille. On a reconnu que l'humidité et la température avaient un effet marqué sur l'activité de ces organismes. Si l'on abaissait la proportion d'humidité, on diminuait leur vitalité et une température de 70° F ou même 90° F favorisait leur développement ; par contre, une température supérieure à 100° ou 110° F et inférieure à 35° ou 40° F suspendait leur vitalité d'une manière temporaire ou permanente.

D'après ces recherches, on a été amené à conclure que, dans les conditions atmosphériques les plus favorables au développement de la *pole-sweat* (exsudation de la tige), on pouvait régler la température et l'humidité à l'intérieur d'une grange close au moyen de la chaleur artificielle, de façon à réduire à un minimum le risque qu'on courait de voir le tabac endommagé par des champignons ou autres organismes du même genre.

La *stem rot* (pourriture des nervures) est une maladie due à un champignon qui s'attaque fréquemment aux tiges des plantes pendant la dernière phase du travail de préparation. On n'a pas fait d'expériences spéciales au sujet de cette maladie, mais on a conseillé, comme mesure curative, de brûler, une fois la préparation achevée, toutes les tiges et les débris attaqués par la *stem rot* avant que le champignon ne soit arrivé à maturité, de faire des fumigations de soufre aussitôt après le travail de préparation et de les recommencer avant la récolte de la saison suivante.

Expériences sur la préparation du tabac. — Le tabac subit une série de fermentations depuis le moment où on le coupe jusqu'à ce qu'il soit prêt à être livré au commerçant. Pendant cette période on dit qu'il se fait et qu'il vieillit. Après la récolte les feuilles sont débitées au moyen de tranchets mécaniques et suspendues dans une grange pour y sécher. On a souvent recours, à cet effet, à la chaleur artificielle. On a fait des expériences dans plusieurs stations d'essais en employant différentes méthodes pour préparer le tabac. A la station de la Caroline du Nord, la méthode ordinaire qui consiste à couper la plante et à la préparer en conservant les feuilles sur tige, a donné des résultats moins satisfaisants que la préparation par le procédé de Snow, d'après lequel, on sépare les feuilles de la tige à mesure qu'elles arrivent à maturité et on les prépare séparément. Ce procédé a donné un rendement de tabac plus élevé et de meilleure qualité. On attribue cet effet à la méthode de récolter les feuilles à mesure qu'elles arrivent à maturité, tandis que par le procédé qui consistait à les laisser sur la tige, une grande partie des feuilles inférieures étaient trop mûres, et les feuilles supérieures étaient encore vertes au moment où l'on a coupé la tige.

On a constaté que l'époque et la température convenables pour la préparation des feuilles provenant de différentes parties de la plante, variaient selon le degré de maturité et c'est pour cette raison que la méthode de Snow a donné de meilleurs résultats, les feuilles étant toutes au même degré de maturité.

Dans le Wisconsin, on a reconnu que la perte d'eau due au travail de préparation était environ 71 % du poids de la feuille verte.

On prétend que les changements de couleur de la feuille au cours de la préparation n'avaient pas pour cause directe la perte d'humidité, mais qu'ils dépendaient, dans une large mesure, du degré de maturité ; plus la feuille est mûre, plus elle est de couleur claire, une fois préparée.

D'après les données recueillies au cours de ce travail, on a été amené à conclure que le tabac devait être préparé dans une atmosphère aussi humide que possible, sans courir le risque d'être endommagé par la *spole burn.* Une température de 75° F. au plus à l'intérieur de la salle de préparation et chez les plantes, un degré d'humidité représenté par une dépression de 2° dans la *cuvette humide* ont été jugées des conditions satisfaisantes. Pour réaliser ces conditions les plantes doivent être également réparties dans les salles de préparation, afin d'égaliser l'humidité partout et la ventilation parfaitement réglée avec une provision en vue de distribuer également l'humidité de l'air au moyen de la chaleur artificielle.

Fermentation du tabac. — La fermentation ou exsudation du tabac s'effectue de plusieurs manières. Pour donner une idée du processus de la méthode, nous pouvons citer celle qu'on emploie dans la Floride. Une fois que le tabac a subi le travail de préparation, les feuilles sont arrachées de la tige et mises en paquets qu'on attache ensemble à la base. Ces paquets sont empilés sur les planchers ou mis dans des casiers et on laisse la fermentation se produire graduellement. La température de la pile s'élève peu à peu jusqu'à ce qu'elle atteigne son maximum, qui est quelquefois de 180° F. A partir de ce point, la température s'abaisse graduellement et atteint finalement la température normale de la pièce.

Par suite des changements qui surviennent au cours de la fermentation, la plus grande attention a été jusqu'ici à la perte du poids des feuilles et aux changements chimiques qui se produisent.

A la station de l'Etat du Connecticut, on a comparé le poids et la composition chimique des feuilles ayant subi le traitement préparatoire et des feuilles fermentées.

La perte due à la fermentation des feuilles inférieures, des deuxièmes courtes et premières enveloppes a été respectivement 9,7, 12,3 et 9,1 %.

Les trois quarts environ de la perte consistaient en eau ; les feuilles supérieures perdaient presque la même proportion de matière sèche et dans les premières enveloppes, la perte en matière sèche était un peu inférieure à celle en eau.

L'acide nitrique, l'ammoniaque, la fibre et l'amidon contenus dans les feuilles ne se ressentaient guère des effets du travail de fermentation et on constatait

que la perte due à la fermentation était plus grande pour la nicotine, les albuminoïdes et les matières amylacées, l'extrait d'azote libre et l'extrait d'éther.

A la station de la Pensylvanie, on a reconnu que la perte résultant de la fermentation était plus grande pour le tabac qui avait poussé dans une terre fumée avec de l'engrais de ferme que pour celui qui avait poussé dans une terre fumée avec d'autres engrais.

Si l'on considère que, commercialement, le tabac se divise en quatre catégories, à savoir, le cigare, la cigarette, le tabac à priser et le tabac d'exportation, il devient évident que les observations basées sur une méthode scientifique telles que nous venons de les décrire brièvement, sont d'une valeur inestimable pour les planteurs qui doivent, de toute nécessité produire du tabac qui réponde aux exigences du marché.

RESSOURCES MINÉRALES DU YUNNAN

(*Journal of the Society of Arts*, mai 1902.)

On sait depuis longtemps que l'empire chinois renfermait de nombreux gisements de charbon, mais ce n'est que tout récemment que le Yunnan a été compté parmi les districts producteurs. Le district compris approximativement entre la partie Sud du Fleuve Rouge ; le méridien de Haïphong à l'Est et le Fleuve Bleu est destiné à devenir une des régions minérales les plus intéressantes du globe. Sa constitution géologique est presque uniforme et la plupart des couches ont été exploitées par les Chinois. Sa principale richesse minérale, en dehors du charbon, consiste en cuivre et en étain. On a découvert aussi des gisements importants de mercure.

Les mines de Hong-Hai renferment des couches d'une épaisseur et d'une régularité remarquables et le produit est relativement pur, du moins en ce qui concerne les autres ; malheureusement, le combustible est très cassant, long à allumer et pétille au feu, il donne une proportion considérable de charbon très fin qu'on ne peut transformer en briquettes qu'en le mélangeant avec du charbon japonais.

Les mines de cuivre du Yunnan sont exploitées depuis plus de mille ans. Dans les régions minières, les forêts ont complètement disparu ; le charbon de bois étant le seul combustible employé pour les besoins de l'ancienne métallurgie.

Selon le *Bulletin de Géographie Commerciale*, la production de cuivre au XIIe siècle atteignait 6 000 tonnes ; le rendement ne dépasse guère actuellement 1 500 tonnes, par suite de la rareté du combustible.

Le minerai provenant des parties accessibles des couches dont l'extraction est faite par les industriels miniers chinois est maintenant complètement épuisé. Les filons profonds subsistent et ne peuvent être exploités que par les méthodes modernes. Ils sont si exceptionnels sous le rapport de l'étendue que le pays peut devenir un des centres les plus importants de la production du cuivre.

Les mines d'étain de la région de Mong-Tzé, sont exploitées activement par une population minière d'environ 30 000 personnes. Ces couches sont d'une nature particulière et renferment des accumulations d'argile rouge, remplie de grains d'oxyde d'étain que les Chinois, grâce à la main-d'œuvre si bon marché dans leur pays, séparent facilement par le lavage.

L'étain préparé industriellement par le charbon de bois est bien moins pur que celui de la Malaisie. La production totale est d'environ 1 500 tonnes. Un millier de tonnes sont envoyées à Hong-Kong pour y être raffinées.

Toutes les couches sont connues depuis longtemps et restent légalement à la disposition de la population minière.

Une nouvelle organisation légale devient nécessaire pour rendre les mines de la Chine accessibles à l'industrie minière, sans toutefois empiéter sur les droits du peuple.

Le système d'exploitation des mines repose sur le système des privilèges et du monopole qui est la base de toute l'administration du mandarinat.

L'ALCOOL DE POMME DE TERRE
EN ALLEMAGNE

(*Chemist and Druggist*, mars 1902.)

L'année dernière il a été importé dans le Royaume-Uni 390 000 gallons d'alcool de pomme de terre allemand pour servir à la fabrication de l'esprit de méthyle. Ce chiffre représente un excédent de 329 000 gallons sur les importations de l'année 1899-1900.

L'accroissement est dû paraît-il, à l'excellente qualité du produit allemand et à ce qu'il répond parfaitement aux conditions de la fabrication de l'esprit de méthyle ; de plus il vaut actuellement deux pence (0 fr. 20) de moins le gallon que l'alcool de grains anglais.

La production de l'alcool allemand est entre les mains d'un syndicat connu sous le nom de *Verwerthungsverband Deutscher Spiritus Fabrikanten* fondé en 1899 et qui semble avoir assez bien réussi.

L'organisation comprend trois groupes : les distillateurs, les rectificateurs et ceux qui combinent les deux industries.

Le service administratif qui s'occupe de tout ce qui concerne les ventes et les comptes de tous les participants est appelé *Centrale fur Spiritusverwendung*.

On a réuni le capital considérable nécessaire à une entreprise de ce genre en se servant de tous les fonds et du matériel industriel alors existants. C'est pour cette raison que les détaillants ne sont pas exclus et qu'il leur est permis de participer à l'entreprise, sans condition de payer une certaine commission aux distillateurs. De même, les raffineurs achètent l'esprit non rectifié aux distilleries moyennant une commission et livrent selon les indications de la *Centrale* surtout à leurs anciens clients.

L'entreprise diffère d'un trust, surtout en ce sens

que le syndicat des alcools ne limite pas la production dans le but de maintenir un prix de vente rénumérateur. De plus le syndicat s'occupe activement de développer l'industrie de l'alcool de pomme de terre en fabricant de l'alcool pouvant convenir à différents usages industriels, en particulier au chauffage et à l'éclairage. La *Centrale* comprend un service distinct qui s'occupe de conclure des arrangements avec les chemins de fer et autres autorités en vue d'introduire des nouveautés comme lampes à alcool, appareils de cuisine et de chauffage.

Un des grands moyens employés par la « Centrale » pour arriver à ce résultat consiste à abaisser le prix de l'alcool dénaturé.

Un autre moyen de prévenir une surproduction possible consiste à encourager et à développer le commerce d'exportation.

Le syndicat est constitué pour une durée de neuf années, mais un certain nombre de distillateurs peu disposés à aliéner pour si longtemps leur indépendance, ont été admis pour une période de un, deux et trois ans.

Voici les chiffres qui indiquent l'étendue des opérations du syndicat : du 1er octobre 1900 au 30 septembre 1901, la production totale d'alcool pur s'est élevée en Allemagne à 406 000 000 litres sur lesquels le syndicat a produit 340 000 000 litres, soit 77,3 %; le reste a été fourni par les *outsiders*.

Sur cette quantité, la *Centrale* a vendu 279 000 000 litres en 1900-1901, contre 265 000 000 litres en 1899-1900. Ce nombre comprend 16 000 000 litres pour l'exportation.

Le but poursuivi avant tout par le syndicat étant d'étendre l'usage de l'esprit de méthyle et cela, à tout prix, le détaillant trouve ainsi, grâce à lui, un bénéfice de 25 à 30 %.

L'alcool est en bouteilles et les étiquettes portent le prix de vente au détail et une mention garantissant que le contenu représente 80 % (en poids) d'alcool.

Le prix de vente au détail en Allemagne (qui, pratiquement, ne subit pas de variations) était l'année dernière de 25 pfennigs à 28 pfennigs le litre.

LE SUCRE EN RUSSIE

(*Foreign Office Annual Series*, n° 2750.)

La récolte de betterave est au-dessus de la moyenne. Les betteraves renferment une proportion élevée de sucre qui varie entre 55 et 62 livres par *berkowetz* de 360 livres.

Les rapports officiels montrent que la superficie totale plantée en betterave, a été de 1 483 894 acres en 1901 contre 1 371 485 acres en 1900; sur ce nombre, 89 251 acres n'ont pas donné de résultat, de sorte que la surface donnant réellement une récolte a été de 1 394 643, soit 23 158 acres de plus que la superficie réelle de 1900.

On évalue le rendement de la superficie ci-dessus à 8 170 600 tonnes de betterave, soit un excédent de 1 727 504 tonnes par rapport au rendement de 1900.

Pour se rapprocher le plus possible de la quantité exacte de sucre disponible, il faudra ajouter aux chiffres ci-dessus :

	Quantités	
	Pouds	Tonnes
Quantité approximative de sucre produit par 278 usines . . .	59 267 676	955 930
Estimation de la réserve inviolable.	1 500 092	24 195
Estimation de la réserve libre .	2 708 903	43 692
Total	63 476 671	1 023 817

En comparant le rendement du sucre à la quantité de betteraves on verra que pour produire une tonne de sucre, il a fallu 8,55 tonnes de betterave, contre 8,23 tonnes en 1900.

La quantité de sucre nécessaire à la consommation du pays a été évaluée par le Ministre des finances à 629 032 tonnes pour la campagne 1901-1902 et la réserve inviolable, 80 645 tonnes.

Il y aura par conséquent une « réserve libre » d'environ 314 140 tonnes pour l'exportation.

LA PRODUCTION DE SUCRE EN RUSSIE
PENDANT LA CAMPAGNE 1901-1902

(*Board of Trade Journal*, mars 1902.)

Selon la notification sur circulaire du Ministre des finances dans l'*Official Gazette* du 16 février au 1er mars 1902, le rendement général de toutes les sucreries russes pendant la campagne de 1901-1902 est estimé à 63 610 092 pouds (1025 969 tonnes).

En déduisant de cette quantité 39 000 000 pouds (629 032 tonnes) soit la proportion à fournir au marché russe, le l'excédent de sucre fabriqué s'élèverait à 24 610 092 pouds (396 937 tonnes).

Par suite de ces prévisions et de ce qui est resté de l'année dernière, M. de Witte a autorisé la libre disposition sur le marché russe de 45,7 % du rendement total de sucre de la saison actuelle sans supplément de frais de régie, en plus des 60 000 pouds (968 tonnes) fabriqués dans chaque raffinerie; en même temps, 10,7 % de la quantité de sucre fabriqué devra constituer un stock de réserve inviolable.

Tout le sucre en surplus formera une réserve libre pour l'exportation étrangère.

BIBLIOGRAPHIE

La métallurgie. — Ce volume, illustré par de nombreuses gravures, le 13e de la *Bibliothèque des Sciences et de l'Industrie*, est dû à M. Urbain Le Verrier, ingénieur en chef des mines, professeur du cours de métallurgie au Conservatoire des Arts-et-Métiers.

L'ouvrage comprend trois parties : 1° Les différents modes de chauffage employés dans les appareils

métallurgiques, depuis les temps les plus reculés jusqu'à nos jours, et le traitement du minerai par voie de réduction ou de distillation ; 2° La métallurgie du fer et la fabrication de l'acier, leur travail et leurs emplois divers ; 3° L'état actuel de l'industrie métallurgique.

M. Le Verrier, dont le nom fait autorité en la matière, a traité ce vaste sujet avec une compétence indiscutable. Prenant la métallurgie à sa naissance, il la conduit à travers les âges jusqu'à ses derniers perfectionnements qui sont, pour le monde entier, une source de richesses dont la France a une bonne part. Cette grande industrie a, en effet, une influence considérable sur les destinées d'un peuple. C'est ce que Voltaire prédisait, avec sa merveilleuse clairvoyance, lorsque dans le dictionnaire philosophique il écrivait cette phrase : *Quand la métallurgie est trouvée par une nation, il est indubitable qu'elle battra ses voisins et en fera des esclaves.*

En conservant la méthode scientifique, M. Le Verrier a su, par une écriture facile et toujours claire, rendre accessible à toute personne intelligente la solution des questions ardues dont l'ensemble constitue l'art métallurgique.

En résumé, ce volume appelé incontestablement, comme ceux qui l'ont précédé, à un grand succès, a été conçu et écrit suivant le principe, auquel sont toujours restés fidèles les directeurs de la Bibliothèque : Mettre toutes les choses importantes ou simplement curieuses de la science et de l'industrie à la portée de tous ceux qui sont capables de tirer un profit de leurs lectures.

Société Française d'Editions d'Art, 9, rue Bonaparte. — Prix : 5 francs.

Cours d'électricité, théorie et pratique, par C. Sarazin, agrégé des sciences physiques, Docteur en médecine, Professeur à l'école nationale d'Arts et Métiers d'Angers, Professeur de physique à l'école de médecine et de pharmacie. — 2e édition revue et augmentée. Un volume grand in-8 de 752 pages et 703 figures, prix broché : 20 francs. — Librairie Scientifique et Industrielle des Arts et Manufactures, E. Bernard et Cie, quai des Grands-Augustins, 29, Paris.

Ce *cours d'électricité*, l'un des plus complets qui existent, est la reproduction des leçons faites par M. C. Sarazin, à l'école nationale d'Arts et Métiers d'Angers, c'est-à-dire à des personnes se destinant surtout à l'industrie.

Ce livre est donc essentiellement *pratique* ; il examine aussi rapidement que possible les phénomènes et les appareils électriques, de façon à permettre au lecteur d'aborder sans difficulté la pratique même de l'électricité. Les parties purement théoriques ont été réduites au plus petit minimum possible ; l'auteur a, au contraire, développé les chapitres présentant un intérêt d'application. Signalons notamment, parmi ces derniers, l'étude du courant, l'électro-magnétisme et l'induction. De nombreux tableaux et exemples numériques facilitent l'emploi des lois établies.

L'ouvrage, après une introduction relative aux unités électriques et à leur emploi, s'occupe successivement de l'électrostatique, du magnétisme, du courant électrique (piles, accumulateurs, etc.), de l'électro-magnétisme, de l'électrodynamique, des courants d'induction, des mesures électriques, de la production industrielle du courant continu et des courants alternatifs (dynamos, etc.), de la distribution de l'électricité, de l'éclairage électrique, du transport de l'énergie par l'électricité, de la télégraphie électrique, de la téléphonie, de l'électrothermie et de l'électro-chimie (galvanoplastie, etc.).

L'auteur, après l'exposé des idées générales relatives à chaque genre d'appareils, a étudié en détail les machines les plus employées dans l'industrie.

Dans cette nouvelle édition, on a tenu largement compte des progrès accomplis dans ces derniers temps. Une place plus grande a été donnée aux machines productrices d'électricité et aux moteurs, à l'étude des courants alternatifs, aux alternateurs, aux transformateurs, aux applications thermiques de l'électricité, à la pratique des mesures électriques, etc. De nombreuses figures et tableaux ont été ajoutés.

Telle qu'elle est, cette deuxième édition du *Cours d'Électricité* de M. Sazarin se présente donc comme l'ouvrage le plus au courant des derniers perfectionnements de la science électrique, comme le plus clair, comme le plus pratique. Son prix modique le met à la portée de tous ceux qui s'intéressent à l'électricité et à ses multiples applications.

Chimie des parfums et fabrication des essences, extraits d'odeurs, bouquets et eaux aromatiques, émulsions, pâtes, teintures, pommades dentifrices, poudres, etc., par S. Piesse. *Nouvelle édition* mise au courant des progrès de la science. 1 volume in-16 de 380 pages, avec 76 figures, cartonné : 4 francs. (Librairie J.-B. Baillière et fils, 19, rue Hautefeuille, Paris).

Il manquait un livre élémentaire sur les parfums, leur histoire naturelle, leur composition chimique, leurs effets, qui fût l'œuvre d'un praticien éclairé. Le livre de Piesse, qui a trouvé en France comme à l'étranger l'accueil le plus empressé, est venu combler cette lacune.

MM. Chardin-Hadancourt, H. Massignon et G. Halphen ont successivement fourni d'utiles additions aux précédentes éditions. Dans cette nouvelle édition on a donné une plus large place à l'étude des *parfums artificiels* et à la préparation des parfums à composition définie.

Le premier chapitre est consacré à l'étude de l'origine et de la nature des parfums. L'extraction des parfums fait l'objet du deuxième chapitre : les procédés par expression, par distillation, par macération, par enfleurage et par dissolution sont successivement passés en revue.

Le troisième chapitre est consacré aux *essences*, à leurs propriétés et caractères généraux, à leur analyse chimique et à leurs falsifications. Depuis dix ans, l'activité des chimistes et des techniciens a considérablement agrandi la somme de nos connaissances dans ce domaine. Le lecteur trouvera dans ce troisième chapitre un exposé complet des faits acquis aujourd'hui à la science. Les essences sont rangées systématiquement d'après la fonction chimique du composé défini qui y joue le rôle principal, rôle tant au point de vue de l'odeur qu'au point de vue analytique.

Cette nouvelle édition de la Chimie des Parfums eût été incomplète si elle n'avait réservé une place importante aux nouveaux produits que la chimie a su offrir au parfumeur. La *vanilline synthétique*, le *musc artificiel*, l'*ionone*, l'*aubépine*, l'*héliotropine*, l'*essence de cannelle artificielle*, le *terpinéol* sont l'objet de descriptions claires et précises. En même temps, on a donné une large place à ces *nouveaux parfums chimiques* dans les recettes qui forment la seconde partie du volume.

Cette seconde partie comprend les *extraits d'odeurs*, *bouquets et eaux composées*, *émulsines*, *pâtes*, *eaux et teintures pour cheveux*, *épilatoires*, *pommades et huiles parfumées*, *dentifrices*, *poudres et rouges*, *poudres pour sachets*, *parfums à brûler*, *vinaigres et sels*.

Un dernier chapitre traite des *substances employées en parfumerie* : alcool, acide acétique, ammoniaque, glycérine, vaseline, corps gras, couleurs.

Dans un autre volume, *Histoire des Parfums et Hygiène de la Toilette*, on a réuni tout ce qui a trait à l'origine et à l'emploi des parfums.

Ces deux volumes réunis forment un *manuel complet du parfumeur*, indispensable à tous ceux qui s'occupent des parfums au point de vue de l'industrie, de la chimie ou de l'histoire naturelle, utile à tous ceux qui veulent en faire un emploi conforme aux règles de l'hygiène.

Œuvres complètes de J.-C. Galissard de Marignac. — Hors série des mémoires de la Société de physique et d'histoire naturelle de Genève, t. I, 1840-1860. — Editeurs, Ch. Eggimann et Cie, Genève ; Masson et Cie, Paris ; Friedlaender et fils, Berlin. — Avec une notice sur la vie et les travaux de Galissard de Marignac, par E. Ador.

Société industrielle de Mulhouse. — Histoire documentaire de l'industrie de Mulhouse et de ses environs au XIXe siècle. Enquête centennale. — Un superbe volume in-4 de 1 107 pages, avec 261 illustrations dans le texte et 46 planches et cartes en phototypie hors texte. — Librairie Berger-Levrault et Cie, à Paris. Prix : Broché en deux tomes, 40 fr. Relié en demi-maroquin, plats toile gaufrée, fers spéciaux, 55 fr.

La réputation qui s'attache au nom de la Société industrielle de Mulhouse est trop universelle, pour qu'il soit nécessaire de faire ressortir la haute importance du travail magistral qu'elle vient de publier.

Cet ouvrage est une véritable encyclopédie historique, dans laquelle se trouvent condensés tous les principaux documents et souvenirs relatifs à la grande industrie de la région mulhousienne, depuis son origine et notamment pendant le XIXe siècle.

Le travail a été accompli en six ou sept années par une Commission de plus de quatre-vingts membres de la Société industrielle, qui se sont associés pour produire cette œuvre commune. Aucune recherche, aucune peine n'ont été épargnées pour créer ce livre qu'on peut appeler avec raison le *monument de Mulhouse*.

L'ouvrage passe en revue, d'abord l'histoire municipale de la ville pendant le XIXe siècle, puis toutes les industries si diverses et cependant connexes de la région. L'une après l'autre, celles-ci sont étudiées dans des chapitres spéciaux, et suivies de la nomenclature analytique des maisons industrielles de leur

ressort, sans préjudice d'un index alphabétique général, où se retrouvent tous les noms.

Des chapitres sur les transports, les voies de communication, le commerce, le régime douanier, la production de l'industrie textile, les institutions d'utilité publique, terminent le volume.

Les nombreuses et belles illustrations qui ornent cet ouvrage imprimé avec luxe, représentent les portraits des hommes marquants, des vues d'usines, d'ateliers, de machines ; des aspects de quartiers et de monuments de la cité même, et d'autres documents intéressants de nature diverse, en général inédits ;

enfin des plans et des cartes montrent les états successifs de la ville et de ses vastes annexes industrielles au cours du siècle.

Cet œuvre, on le voit, n'est pas d'un simple intérêt régional. En raison de son origine même, elle s'adresse aux industriels et aux économistes de tous les pays, à tous ceux que les questions industrielles et sociales ne laissent pas indifférents ; ils y puiseront des renseignements précieux dont un grand nombre, et non des moins importants, n'avaient jamais été publiés.

Le Propriétaire-Gérant : Dr G. QUESNEVILLE.

Saint-Amand (Cher). — Imp. BUSSIÈRE.

Saint-Amand (Cher). — Imprimerie Littéraire et Scientifique, Bussière

TABLE ALPHABÉTIQUE DES MATIÈRES

CONTENUES DANS LE

MERCURE SCIENTIFIQUE

(Année 1902)

TABLE DES AUTEURS


GETTY CENTER LIBRARY
3 3125 00715 8971

